

gelben, flockigen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, aber in kochendem Wasser löslich ist und sich daraus krystallinisch wieder absetzt; er ist eine Verbindung von chlorwasserstoffsaurem Chinolein mit Chlorplatin, aus deren Elementaranalyse sich ergeben hat, daß das Chinolein sauerstofffrei ist, nämlich nach der Formel  $C_{28}H_{20}N_2$  im wasserfreien Zustand zusammengesetzt ist.

#### Cotarninum, Cotarnin.

Bildet sich nach Wöhler bei der Einwirkung von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und fein geriebenem Mangansuperoxyd auf eine Lösung von Narkotin in Wasser, und wird von der gleichzeitig gebildeten Opianssäure dadurch geschieden, daß man die Flüssigkeit abkühlen läßt, wobei sich die Opianssäure abscheidet; die rothgelbe Mutterlauge wird durch Platin- oder Quecksilberchlorid gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Wasser vertheilt durch Einleiten vom Schwefelwasserstoffgas und das gebildete salzsaure Cotarnin durch Barythydrat zerlegt; aus dem Filtrat scheidet sich beim Verdampfen erst salzsaure Baryt und dann das Cotarnin ab, welches eine tief gelbe, großstrahlige Masse bildet, sehr bitter schmeckt, schwach alkalisch reagirt, sich leicht und mit intensiv gelber Farbe in Wasser und Alkohol löst, aus seiner salzsauren Auflösung durch Platinchlorid röthlich gelb krystallinisch und durch Quecksilberchlorid bläugelb und sehr krystallinisch gefällt wird, beim Erhitzen schmilzt und sich unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches verkohlt, und nach einer Analyse wahrscheinlich nach der Formel  $C_{26}H_{13}NO_5$  zusammengesetzt ist.

### Dritte Abtheilung.

Von den sog. indifferenten organischen Verbindungen.

#### A. In einzelnen Pflanzen vorkommende indifferente organische Stoffe.

##### 1) Extraktiv- und Bitterstoffe.

#### Absynthium.

Absynthiin, Werthmuthbitter.

Allgemeines. Der Bitterstoff des Krautes von *Artemisia Absynthium* wurde von Caventou und Leonardi zuerst, aber unrein, durch Fällung des gesättigten wässerigen Auszuges mit Bleizucker, Entfernen des überschüssigen Bleis aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, Verdampfen des Filtrates und Ausziehen des Rückstandes mit Aetherweingeist dargestellt. Reiner erhält man das Absynthiin nach Meisner, indem man die Blätter und Blüthen Spitzen des Krautes anhaltend und zu wiederholten Malen mit kleinen Mengen Wasser macerirt, den vereinigten und filtrirten Auszug bis zur Extractconsistenz verdunstet, das Extract mit Alkohol auszieht, die klare geistige Lösung zur Consistenz eines Symples verdunstet und

diesen mit Wasser vermischt, wobei sich ein Theil des Bitterstoffes abscheidet; die Mutterlauge dampft man ein, löst den Rückstand wieder in Alkohol, entfernt aus der geistigen Lösung den Zucker und Extraktivstoff durch Vermischen mit Aether, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus; den hierbei bleibenden Rückstand und das anfangs durch Wasser niedergeschlagene Absynthiin reinigt man auf die Weise, daß man es zu wiederholten Malen in Alkohol löst und die Lösung mit Wasser fällt, zuletzt aber in Weingeist löst, die Lösung mit sehr wenig überschüssigem Blei vermischt, die trübe Mischung mit Wasser verdünnt, den Weingeist abdestillirt, den Rückstand filtrirt, aus dem Filtrat das Blei entfernt und zuletzt die heiß filtrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdunstet. — Der Absynthiin stellt eine eiweißartige, zuweilen auch undeutlich säulenförmig krystallinische, farblose Masse dar, hat einen außerordentlich bitteren Geschmack und löst sich erst in mehr als 1000 Theilen Wasser, leichter in Aether und am leichtesten in Alkohol; die concentrirte milchige Lösung in Wasser (erhalten durch Lösen in Weingeist, Vermischen mit Wasser und Abdestilliren des ersteren) reagirt sauer, wird von den verdünnten Reagentien (außer durch Gallustinktur) nicht verändert, aber durch concentrirte Säuren, Alkalien und Salzlösungen käsig niedergeschlagen. Das Absynthiin löst sich in Essigsäure, aus welcher es durch Wasser niedergeschlagen wird, und in Alkalien, aus welchen überschüssiges kohlensaures Kali eine Verbindung von Absynthiin mit Alkali niederschlägt. Das Absynthiin wird schon beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen etwas gefärbt und scheint dadurch löslicher zu werden; Schwefelsäure färbt sich damit erst gelb und dann purpurroth, Salpetersäure gibt langsam eine gelbe trübe Lösung und Salzsäure wird gebräunt. — In einer Note zu Zwenger's Abhandlung über die angebliche Wermuthsäure in dem pharmac. Centralblatt Nr. 58 wird bemerkt, daß dieses Absynthiin jedenfalls nichts Anderes als Bernsteinsäure sei.

### Aloinum.

Aloin, Aloëbitter.

Allgemeines. Mit der Darstellung des reinen Bitterstoffes der Aloë haben sich zwar Braconnet, Weckler, Trommsdorf, Vogel und Bley beschäftigt, doch sind deren Versuche alle sehr unvollkommen und verdienen eine Wiederholung. Nach den verschiedenen Angaben zur Darstellung des Aloëbitters zeigt es nicht immer ganz gleiche Eigenschaften, doch bildet es immer eine gelbe bis braunrothe, durchscheinende, an der Luft etwas hygroskopische, in der Wärme erweichende, sehr bittere Masse, löst sich in Wasser und Weingeist aber nicht in absolutem Alkohol und Aether. — Besser ist von Braconnot und später von Schunk das Verhalten der Aloë gegen Salpetersäure studirt worden. Wird nämlich gute Aloë mit der achtfachen Menge Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht erhitzt, bis alle Reaction verschwunden ist, dann die Flüssigkeit eingedampft und der syrupsdicke Rückstand mit kaltem Wasser vermischt, so fällt unreines sog. künstliches Aloëbitter nieder, welches durch anhaltendes Waschen mit Wasser gereinigt wird. Es bildet dann ein hochgelbes braunrothes Pulver, schmeckt sehr bitter zusammenziehend, röthet Lackmus, verpufft beim Erhitzen und wird bei der Behandlung mit Alkalien in zwei Säuren zerlegt; vermischt man nämlich die gesättigte Lösung derselben in

Nekkalilauge mit Chlorbarium, so entsteht ein braunrother Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit behält ihre dunkle Farbe; in beiden ist eine besondere Säure, in dem Niederschlag die Aloëresinsäure, welche nicht krystallisirbar und auf ihre elementare Zusammensetzung nicht untersucht sind. Wird die Aloë hingegen mit der 8- bis 12fachen Menge Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht erhitzt, so bilden sich zwei andere krystallinische Säuren, nämlich die Chrysamminsäure, welche nach der Formel  $C_{15}HN_2O_{12} + HO$  zusammengesetzt ist, und die Chrysolerinsäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Kohlenstoffsäure hat, nämlich  $C_{12}H_2N_3O_{13} + HO$ , aber sich in ihren Salzen wesentlich von dieser unterscheidet.

### Angelicinum.

#### Angelicin.

Allgemeines. Bucholz und Brandes stellten den unreinen Extraktivstoff der Wurzel von Angelica Archangelica durch Ausziehen derselben mit Alkohol und des eingedampften Auszuges mit Wasser dar, wobei sie nach dem Verdampfen eine braune, hygroskopische, süßlich bitter-schmeckende Masse erhielten, die sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löste; die wässrige Lösung wird durch Gallustinktur und Bleisalze, aber nicht durch Eisenoxydsalze gefällt. Buchner d. J. hat in der neuesten Zeit die Angelikawurzel einer genauen Untersuchung unterworfen und fand dabei, außer mehreren anderen Stoffen, eine eigenthümliche Säure, die Angelikasäure, welche flüchtig und im Anfang öllartig flüssig ist, aber bald ohne irgend eine andere Umänderung, in den krystallinischen Zustand übergeht, einem eigenthümlichen, der Baldriansäure und Essigsäure ähnlichen Geruch und einen sehr sauren und brennenden Geschmack hat und mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser lösliche Salze bildet, deren Lösungen in Eisenoxydsalzen einen fleischfarbenen Niederschlag und in Silber- und Quecksilbersalzen nach einiger Zeit Reduction bewirken, und außer dieser einen Bitterstoff, der auf die Weise dargestellt werden soll, daß man den wässrigen Auszug des geistigen Extractes der Angelikawurzel bis zur Syrupconsistenz verdampft, dann längere Zeit an einem kühlen, trockenen Orte der Ruhe überläßt, damit der Zucker ankrystallisire, hierauf in Wasser löst, die Lösung mit Bleiesig füllt, wodurch Aepfelsäure und eisengründer Gerbstoff abgeschieden wird, die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, das Filtrat eindampft, den Rückstand mit starkem Alkohol auszieht und den Alkohol verdunstet, wo der Bitterstoff als eine amorphe, gelbliche und durchscheinende, stark und anhaltend bitter und zugleich auch süßlich schmeckende, hygroskopische, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösliche Masse zurückbleibt; die wässrige Lösung wird durch Ammoniak und kohlensaures nicht Natron verändert und von Gerbesäure und Quecksilberchlorid nur schwach getrübt und niedergeschlagen.

### Antiarinum.

#### Antiarin, Anthiarin.

Allgemeines. Das Antiarin ist der giftige Bestandtheil des javanischen Pfeilgiftes, des Upas Anthiar, welches das Gummi-

harz von *Antiaris toxicaria* sein soll und schon früher von Pelletier und Caventou untersucht wurde; Mulder unterwarf es einer neuen Zerlegung und fand darin neben 16,14 Th. Pflanzeneiweiß, 12,34 Th. Gummi, 20,93 Th. Harz, 7,02 Th. Myricin, 6,30 Th. Zucker und 33,70 Th. Extraktivstoff auch 3,56 Th. eines stickstofffreien Körpers, den er mit obigem Namen bezeichnete und auf die Weise isolirte, daß er das Anthiar mit Alkohol erschöpfte, die hellen geistigen Auszüge verdampfte, den Rückstand in Wasser aufnahm, den wässerigen Auszug bis zur Consistenz eines Syrups verdunstete und diesen der Abkühlung überließ, wobei das Antiarin in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden; es ist luftbeständig, schwerer als Wasser, geruchlos, löst sich in 251 Th. kaltem und 27,4 Th. kochendem Wasser, in 70 Th. Alkohol, in 2792 Th. Aether bei 22,5° und in verdünnten Säuren; die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch basisch. Das Antiarin ist im wasserfreien Zustand nach der Formel  $C_{14}H_{10}O_5$  zusammengesetzt und enthält 13,44% oder 2 Misch.-Gew. Krystallwasser, schmilzt bei +220,6° zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt, wird bei +230,5° braun, ist nicht flüchtig und gibt saure Dämpfe aus und scheint sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Ammoniakflüssigkeit und Kalilauge zu lösen. Das Antiarin bewirkt in allen Fällen, selbst auf die Wunde eines Thieres gebracht, mit vorangehendem Erbrechen, Convulsionen und Diarrhöen, den Tod und seine Wirkung wird durch die Beimischung löslicher Substanzen, wie Zucker u. s. w., beschleunigt.

### Apium.

#### Apiin.

Allgemeines. Das Apiin ist in der neuesten Zeit von Hr. Braconnot in dem Kraut vom *Apium Petroselinum* aufgefunden und auf die Weise dargestellt worden, daß man dasselbe in hinreichender Menge mit Wasser kocht und die siedende Flüssigkeit colirt; nach dem Erkalten gerinnt sie zu einer Gallerte, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen wird und dann farblos, ohne Geschmack und neutral ist, beim Aussetzen an der Luft ohne Veränderung eintrocknet, dann im gepulverten Zustand eine gelblich weiße Farbe hat, beim Rösten schmilzt, sich aufbläht und schwarz wird, in höherer Temperatur mit vieler Flamme verbrennt, sich nicht in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser und Alkohol zu einer beim Erkalten wieder gallertartiger Flüssigkeit löst, in der wässerigen Lösung durch schwefelsaures Eisenoxydul intensiv blutroth gefärbt, sonst aber von den übrigen Reagentien nicht merklich verändert wird, mit Alkalien gelbliche Lösungen bildet, die beim Zusatz von Säuren gallertartig erstarren, beim Kochen mit Kalilauge nicht wesentlich verändert wird, mit Säuren gekocht aber in eine eigenthümliche Modification verändert zu werden scheint, durch Salpetersäure hauptsächlich in Kohlenstickstoffsäure verwandelt und durch Chlor eigenthümlich verändert wird und in Beziehung auf seine chemische Natur zwischen Gummi und den Harzen zu stehen scheint. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in noch nicht ermittelten Verhältnissen.

## Arthanitium.

Cyclaminum, Arthanitin, Cyclamin. Pharm. univ.

Allgemeines. Das Arthanitin wurde von Saladin in dem sog. Schweinsbrod, der Wurzel von *Cyclamen europaeum*, aufgefunden und soll auch nach demselben Chemiker in der Wurzel von *Primula veris* enthalten sein, was aber Hünefeld nicht bestätigen konnte; Buchner und Herberger ermittelten mehrere Eigenschaften. Nach Saladin zieht man die Knollen mit Wasser aus, verdampft die filtrirten Auszüge, behandelt den Rückstand mit Alkohol, destillirt diesen wieder ab und überläßt den Rückstand der freiwilligen Verdunstung, wo dann das Arthanitin auskrystallisirt. Nach Buchner und Herberger zieht man die frischen Knollen mit Weingeist aus, überläßt den Auszug der freiwilligen Verdunstung, behandelt den Rückstand zur Ausziehung von Fett mit Aether, hierauf mit kaltem Wasser und löst ihn endlich in kochendem Wasser, dampft die wässerige Lösung ein, zieht den Rückstand mit starkem Alkohol aus, verdampft die weingeistige Lösung in sehr gelinder Wärme und reinigt die sich ausscheidenden Krystalle durch Lösen in Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle. Das Arthanitin krystallisirt in weißen Körnern oder zarten weißen Nadeln, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geruchlos und von äußerst scharfem, kratzenden und brennenden Geschmack; es löst sich in 500 Theilen Wasser, gar nicht in Aether, leicht in Alkohol und etwas in verdünnter Essigsäure, obgleich im Allgemeinen die Säuren seine Löslichkeit in Alkohol vermindern; die weingeistige Lösung wird durch Wasser, Aether und Gallustinktur, aber nicht durch Ammoniak gefällt, obgleich die übrigen Alkalien seine Löslichkeit vermindern. Es ist sehr leicht zerseßbar, denn schon bei der Kochhize des Wassers verliert es seine Schärfe und leichte Löslichkeit in Alkohol und in schwacher Hize zerseßt es sich, ohne im geringsten flüchtig zu sein; durch concentrirte Salpetersäure wird es in Dralsäure verwandelt und von concentrirter Schwefelsäure unter violett-rother Färbung zerstört. Es verdient die Aufmerksamkeit der Aerzte, da es nach Versuchen an Thieren brechenenerregend und stark purgirend wirkt.

## Asparaginum.

Asparamidum; Asparagin, Asparamid.

Allgemeines. Das Asparagin wurde im Jahr 1805 von Baunquin und Robiquet in den Spargelkeimen entdeckt; später fand es Lesterey in den Süßholzwurzeln, das daraus erhaltene Asparagin wurde jedoch von Caventou als eine eigenthümliche Substanz betrachtet und Agédoil genannt. Spätere Versuche von Henry und Plisson zeigten jedoch nicht allein, daß sowohl das Agédoil, als auch der in der Althäanwurzel von Link aufgefundenene Schleim und das von Bacon in derselben aufgefundenene angebliche Alkaloid, das Alsin, nichts anders als Asparagin

seien, sondern auch daß das Asparagin eine leicht zersehbare Substanz sei und in eine eigenthümliche Säure, die Asparaginsäure, und Ammoniak zerfalle, ohne dabei etwas Anderes aufzunehmen oder irgend einen Theil seiner Bestandtheile zu verlieren, woraus sich die noch zweifelhafte Frage erhoben hat, ob das Asparagin in den Pflanzen als solches vorkomme oder durch die bei seiner Gewinnung in Anwendung kommenden Agentien gebildet werde. Das Asparagin wurde auch später in den Wurzeln von *Symphytum officinale* und *Paris quadrifolia* und in den Knollen von *Solanum tuberosum* aufgefunden und scheint überhaupt oder in seinen Elementen ein in dem Pflanzenreich verbreiteter Körper zu sein, und gehört demnach eigentlich in eine spätere Abtheilung.

Man erhält das Asparagin auf die Weise, daß man den ausgepressten, filtrirten und zur Saftdicke verdunsteten Spargelsaft längere Zeit der Ruhe überläßt, wobei es auskrystallisirt. Die Angabe *Wittstod's* und *Regimbeau's*, daß zur Gewinnung des Asparagins aus den Spargelkeimen oder aus der Althäawurzel eine vorläufige Gährung derselben nöthig sei, konnte *Pelouze* jedoch nicht bestätigen und *Löwig* konnte auf diese Weise gar kein Asparagin erhalten. Aus der Althäawurzel erhält man nach *Boutron* und *Pelouze* das Asparagin sehr einfach auf die Weise, daß man die feingerschnittene Wurzel mit Wasser macerirt und den hellen, klaren Auszug im Wasserbad bis zur Consistenz eines dünnen Syrupes eindampft, den man 3 bis 4 Tage an einem kühlen Orte der Ruhe überläßt, wobei das Asparagin auskrystallisirt, oder man macerirt die zerschnittene Wurzel bei gewöhnlicher Temperatur mit dünner Kalkmilch, seigt die Flüssigkeit klar ab, fällt sie durch kohlensaures Ammoniak und verdampft das Filtrat zur Syrupconsistenz. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Asparagin muß jedoch durch Abspülen mit Wasser und Umkrystallisiren weiter gereinigt werden.

Das reine Asparagin krystallisirt in wasserhellen, durchsichtigen, geraden rhombischen oder kurzen sechsseitigen Prismen von 1,519 spec. Gewicht, ist mäßig hart, leicht zerreiblich, hat keinen Geruch, knirscht zwischen den Zähnen und hat einen kühlend saden, schwach eckelerregenden, ungesalzener schwacher Fleischbrühe ähnlichen Geschmack, verliert in gelinder Hitze 11,9% Krystallwasser, und wird undurchsichtig; es löst sich in 58 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser und auch in wasserhaltigem Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen; die wässerige Lösung, welche nach *Regimbeau* sauer reagiren soll, wird durch kein Metallsalz gefällt, aber beim Erhitzen für sich unter hohem Druck, oder beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien (in letzterem Fall unter Entwicklung von Ammoniak, welcher im ersteren Fall durch die Säure gebunden wird) in Asparaginsäure, Asparamsäure oder Aspartsäure verwandelt, welche im reinen Zustande zarte, weiße, glimmerartige, perlmutterglänzende Blättchen bildet, sauer reagirt, geruchlos und von schwach säuerlichem Geschmack ist, sich in 128 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser und auch in wasserhaltigem Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol oder Aether löst, mit den Dryden meist in Wasser lösliche Salze bildet, durch mäßige concentrirte Salpetersäure selbst in der Siedhitze nicht verändert wird und beim anhaltenden Kochen mit starker Salzsäure in Ammoniak und eine neue, in Wasser sehr lösliche, aber noch nicht weiter untersuchte Säure zerfällt, das Asparagin und die Asparaginsäure ist von

Boutron und Pelouze und später von Liebig untersucht worden und beide unterscheiden sich dadurch von einander, daß letztere ein Aequivalent Ammoniak weniger enthält, als der krystallisirte Asparagin. Henry und Boutron betrachten letzteres im wasserfreien Zustand als eine Verbindung von Amid mit einem hypothetischen Asparaginoxid, welches durch Aufnahme von einem Aequiv. Wasser in Asparaginsäure und Ammoniak verwandelt werde. Nach Liebig ist das bei  $+100^{\circ}\text{C}$ . getrocknete Asparagin nach der Formel  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$  zusammengesetzt und enthält im krystallisirten Zustand 2 Aequiv. Wasser; die Asparaginsäure hat im Silberfz die Formel  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6$ , im krystallisirten Zustand  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6 + 2\text{HO}$  und giebt, wenn ihr die Elemente von Ammoniak ( $=\text{H}_3\text{N}$ ) zugerechnet wird, wieder die Formel für Asparagin. Man kennt bis jetzt noch nicht die medicinischen Wirkungen des Asparagins, es verdient jedoch in dieser Beziehung näher geprüft zu werden.

### Bryonium.

#### Bryonin, Zaurrübenbitter.

Allgemeines. Der Bitterstoff der Zaurrübe, der Wurzel von *Bryonia alba* und *divica* war schon Bauquelin bekannt, Brandes und Firnhaber stellen ihn später durch Fällen des frischen aufgekochten Saftes der Wurzel mit Bleiessig, Zersetzen des wasservertheilten Niederschlages durch Schwefelwasserstoff, Abdampfen des Filtrates, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Verdunsten der geistigen Lösung, Dulong aber durch Verdampfen des verdünnten, durch Absetzen, Aufkochen und Filtriren geklärten Saftes, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Abdestilliren des Weingeistes, Auflösen in Wasser und Verdunsten dar, in welchen beiden Fällen man eine gelbbraune, nicht krystallisirbare, völlig neutrale Masse erhält, welche einen anfangs süßlichen, dann stechenden und äußerst bitteren Geschmack hat und sich leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löst; die wässrige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd, basisch essigsaures Bleioxyd salpetersaures Quecksilberoxydul weiß, Gallustinktur grau weiß und durch Goldchlorid gelb, aber nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd, Brechweinstein, Zinn-, Kupfer- und Eisensalze niedergeschlagen. Es wird nicht von Chlor und Alkalien verändert, ist nicht flüchtig, liefert aber in der Hitze stickstoffhaltige Produkte, wird von concentrirter Schwefelsäure erst mit blauer, später mit grüner Farbe und von Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst, bei Erhitzung aber zersetzt und färbt Salzsäure braun. — Schwertfeger unterscheidet in der neuesten Zeit zweierlei Bitterstoffe der Zaurrübenwurzel, nämlich einen amorphen, rothbraunen, sehr bitter-schmeckenden, in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslichen, aus seiner wässrigen Lösung nicht durch Sublimat, Zinn- und Gallustinktur fällbaren und einen in perlmutterglänzenden, grauweißen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirenden, bitter und scharfschmeckenden, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren löslichen, in Aether unlöslichen, aus den sauren Lösungen durch Ammoniak fällbaren, in der Hitze Ammoniak entwickelnden Bitterstoff. Das Brandes'sche und Dulong'sche Bryonin soll drastisch purgirend und selbst giftig wirken.

## Cetrarinum.

Cetrarin, Isländisches Flechten- oder Moosbitter.

Allgemeines. Schon zu Anfang unseres Jahrhunderts war der eigenthümliche Bitterstoff des isländischen Mooses (*Cetraria islandica* Ach. und *Strita pulmonacea* Wipp.) von Berzelius im unreinen Zustand dargestellt worden. Später suchten Rigatelli und vor und nach diesem Herberger denselben rein darzustellen, was am Besten nach der von Legterer zuletzt bekannt gemachten Methode gelingt. Man erschöpft nämlich die Flechte durch wiederholtes Behandeln mit kochendem absolutem Alkohol und destillirt aus den Tinkturen den größten Theil des Weingeistes ab, wo sich dann nach dem Erkalten das Cetrarin körnig abscheidet; es wird zwischen vielfach zusammengelegtem Saugpapier stark ausgepresst, mit wenig kaltem Wasser, Weingeist von 0,83 spec. Gewicht oder Aether ausgewaschen, was am Besten in einem kleinen Verdrängungsapparat geschieht, und hierauf in der 200fachen Menge kochendem absolutem Alkohol aufgelöst; nach der Abkühlung der Lösung scheidet sich der größte Theil des Cetrarins ab und der Rest kann aus den Mutterlaugen und Waschlösungen durch künstliche Abkühlung ausgeschieden werden. — Nach Rigatelli wird das Moos erst mit 6 Theilen kochendem Weingeist von 0,90 spec. Gewicht und dann der gepresste Rückstand mit 2 Theilen kaltem Wasser ausgezogen, der geistige und wässrige Auszug vermischt und so lange zu der Mischung verdünnte Schwefelsäure gesetzt, als noch Cetrarin niedergeschlagen wird, welches dann durch Auflösen in Weingeist und Vermischen der Lösung mit Schwefelsäure und kochendem Wasser reinigt; es enthält aber nach Herberger dann noch Gyps und ein pflanzensaures Salz. — Auch die alkalische Lauge, welche man bei der Entziehung des Bitterstoffes aus dem isländischen Moos behufs seiner Verwendung als Nahrungsmittel (s. Bd. I. S. 580) erhält, kann man auf Cetrarin benutzen, indem man sie mit Schwefelsäure sättigt und das ausgeschiedene Cetrarin auf die angegebene Weise reinigt. — Das reine Cetrarin stellt ein feines, weißes, aus nicht krystallinischen Körnern bestehendes, stark abfärbendes Pulver dar, welches bei starker Pressung auch kleine, etwas seidenglänzende Klümpchen bildet, sich zart anfühlt und luftbeständig, schwerer als Wasser und neutral ist; es hat keinen Geruch, aber einen reinen, intensiv bitteren Geschmack, löst sich in etwa-gefähr 7000 Theilen kaltem und 500 Theilen kochendem Wasser, in 350 Theilen kaltem und 60 Theilen kochendem absolutem Alkohol, in 200 Theilen kaltem und 120 Theilen heißem Aether, wenig in Essigäther, Schwefelalkohol, Terpenhinöl, Steinöl und Kreosot, gar nicht in fetten Oelen; die Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben und schäumen stark beim Schütteln; die concentrirte wässrige und weingeistige Lösung werden durch Mineralsäuren, aber nicht durch Pflanzensäuren, gallertartig gefällt. In kohlen-sauren und reinen Alkalien löst sich das Cetrarin leicht, aus den verdünnten Lösungen wird aber durch wenig überschüssige Essig-säure eine Verbindung von Cetrarin mit Alkali gallertartig niedergeschlagen; sonst werden sie auch noch, so wie die reine wässrige Lösung, von Gold-chlorid schwarz, von Platinchlorid nach einiger Zeit bleifarbig, von Kupferchlorid hellgrün, von Eisen-Chlorid und Chlorür mit rother Farbung der Flüssigkeit, von Blei und Silber-salzen weiß (Legterer Nieder-schlag wird am Licht roth) und von salpetersaurem Kobaltoryd rothbraun



niedergeschlagen, aber nicht durch Gallussäure, Gerbsäure, Quecksilberoxydsalze (wahrscheinlich nur die rein wässrige Lösung) und die geistige Lösung der Alkalien niedergeschlagen. Der Cetrarin schmilzt nicht in der Hitze, zerfällt sich bei + 200 vollständig ohne Bildung ammoniakalischer Produkte und mit Zurücklassung von Kohle und verändert sich auch bald in seinen alkalischen Lösungen, indem diese im concentrirten Zustand sich zuerst gelb und zuletzt braun färben und Säuren dann braune Flocken niederschlagen; durch concentrirte Schwefelsäure — ähnlich auch durch Phosphorsäure — wird es erst gelb und dann braun gefärbt und zuletzt eine rothbraune Lösung gebildet, aus der Wasser braune, in Alkalien lösliche Flocken niederschlägt; durch Salpetersäure wird es in Oxalsäure und ein gelbes, in Alkohol schwerlösliches Harz verwandelt und in salzsaurem Gas schmilzt der Cetrarin beim Erwärmen zu einer aufgeblähten und schwarzen Masse, während sich zugleich eine orangerothe ölige Flüssigkeit und ein rothes Sublimat bilden. Die merkwürdigste Veränderung erleidet das Cetrarin durch flüssige Salzsäure; wird es nämlich mit concentrirter Salzsäure übergossen, so wird nur wenig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, aber der ungelöste Theil intensiv blau gefärbt und beim Kochen fällt auch das aufgelöste mit blauer Farbe nieder; es wird nach dem Abspülen und Trocknen hellbraun, schmeckt bitter, löst sich etwas in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, wird aber durch Wasser wieder blau niedergeschlagen, auch von Salpetersäure mit carminrother Farbe aufgelöst, aber selbst bei Verdünnung mit Wasser bald weiter zerfällt, und giebt in einer chloridhaltigen Zinnchlorurlösung aufgelöst mit einem Alkali eine blaue lactartige Verbindung. Das Cetrarinblau wird schon beim längeren Kochen mit Wasser und selbst in seiner schwefelsauren Lösung bald zerfällt. — Man wendet das Cetrarin in Italien gegen Fieber an, weshalb es auch dort *Salino antifebrile* genannt wird; er braucht dann nicht absolut rein zu sein, wenigstens kann ein geringer Rückhalt an Gyps seine Wirkungen nicht stören.

### Columbinum.

Columbium, Columbin, Columbit. Pharm. univ.

Allgemeines. Bereits Planche hatte aus der Columbowurzel einen unreinen Bitterstoff abgeschieden, als Buchner denselben in reinerer Form darstellen lehrte; vollkommen rein wurde er jedoch erst im Jahr 1830 von Wittstock dargestellt und beschrieben und von Z. Liebig elementarisch zerlegt. Man erhält das Columbin nach Wittstock am reinsten auf die Weise, daß man die Columbowurzel mit der 2-3fachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,835 spec. Gewicht auszieht, die filtrirte Tinktur bis zu  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  abdestillirt, das aus dem Rückstand nach einigen Tagen abgeschiedene unreine Columbin mit Wasser abspült, wieder in Alkohol löst, die Lösung durch thierische Kohle entfärbt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei das Columbin in farblos durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen oder in zarten weißen Nadeln austrystallisirt. Aus den Mutterlaugen kann noch mehr Columbin erhalten werden, wenn man sie mit Glaspulver vermenget zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Aether auszieht, die ätherische Lösung verdampft und den Rückstand mit concentrirter Essigsäure auszieht.

In geringerer Menge und minder rein erhält man das Columbin durch unmittelbare Ausziehung der Columbowurzel mit Aether und Verdunsten des Auszuges. — Das reine krystallisirte Columbin ist luftbeständig, neutral und in kaltem Wasser, Weingeist und Aether nur wenig und in 30 bis 40 Theilen heißem Weingeist löslich, auch etwas in ätherischen Oelen und ziemlich leicht in alkalischen Flüssigkeiten, woraus es durch Säuren unverändert wieder abgetrennt wird; die Lösungen schmecken wie das feste Columbin sehr bitter und werden weder von Metallsalzen noch von Gallustinktur gefällt. Das Columbin schmilzt in gelinder Hitze, ist aber nicht flüchtig und giebt bei der trocknen Destillation ammoniakfreie Produkte; in Essigsäure ist es sehr leicht löslich, krystallisirt aber beim Verdunsten säurefrei wieder aus; von concentrirter Salzsäure wird es nur unbedeutend angegriffen, von Salpetersäure aber ohne Zersetzung gelöst und von concentrirter Schwefelsäure erst mit orangegelber und dann dunkelrother Farbe gelöst; die salpetersaure Lösung läßt beim Vermischen mit Wasser unverändertes Columbin und die schwefelsaure rostbraune Flocken fallen. Das Columbin besitzt die concentrirten Wirkungen der Columbowurzel und verdient daher die Aufmerksamkeit der Aerzte; in größeren Gaben wirkt es nachtheilig. Es besteht nach Liebig aus 66,36 Kohlenstoff, 6,17 Wasserstoff und 27,47 Sauerstoff, wodurch sich die Formel  $C_{13}H_7O_4$  berechnen läßt.

### Convallarinum.

#### Convallarin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Walz im Jahr 1843 in der Wurzel von *Convallaria multiflora* aufgefunden; die Wurzel wird mit Alkohol von 0,854 spec. Gew. erschöpft, der geistige Auszug abdestillirt, der syrupartige Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, die filtrirte Flüssigkeit mit 5 bis 6 Theilen Wasser vermischt, die Mischung mit thierischer Kohle gekocht, abfiltrirt, die Kohle mit warmem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat mit Wasser verdünnt und der Abkühlung überlassen, wobei sich feine seidenglänzende Krystalle von ekelhaft fragendem und bitterem Geschmack abscheiden; die Lösung wird nur durch Gallustinktur gefällt.

### Corninum.

#### Cornin, Cornin. Pharm. univ.

Allgemeines. In der Wurzelrinde von *Cornus florida* wollte Carpenter ein Alkaloid gefunden haben, welches aber sowohl Coxburn und Geiger nicht in dieser Pflanze, als auch Trommsdorff nicht in *Cornus mascula* auffinden konnten. Coxburn erhielt bei seiner Untersuchung durch Ausziehen mit Aether, Behandeln des in Alkohol gelösten Extractes mit Kalk, Filtriren und Verdunsten eine bittere, neutrale, in Nadeln krystallisirbare und in Aether lösliche Substanz und durch Erschöpfung mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Behandeln des Auszuges mit thierischer Kohle, Verdampfen des Filtrates und wiederholter Behandlung mit thierischer Kohle u. s. w. eine andere, ebenfalls in Nadeln krystallisirende, aber geschmacklose, nicht in Aether, aber in Alkohol lösliche Substanz. Geiger zog durch Alkohol ebenfalls eine krystallisirbare Substanz aus, die aber zu den Harzen zu gehören scheint und einen

anderen bitteren Stoff, indem er die Wurzelrinde mit kaltem Wasser im Verdrängungsapparat erschöpfte, den hellen Auszug eindampfte, das Extract mit Aetherweingeist behandelte, die Lösung verdunstete, den Rückstand in Wasser aufnahm, die filtrirte Lösung mit thierischer Kohle behandelte, das Filtrat abermals verdampfte, den Rückstand mit Aetherweingeist auszog, die filtrirte Lösung mit Bleiorxydhydrat schüttelte, das Filtrat der Destillation unterwarf und den nur wenig gefärbten Rückstand der Ruhe überließ, wo er sich nach 2 Tagen in eine, aus sternförmig gruppirten, etwas glänzenden, krystallinischen Blättchen bestehende Masse verwandelt hatte, welche sehr bitter schmeckte, sich leicht in Alkohol und Wasser, aber schwierig in Aether löste, in der Hitze sich zerlegte und mit Kali kein Ammoniak entwickelte; die wässerige Lösung reagirte sauer und wurde unter allen Metallsalzen und anderen damit geprüften Reagentien nur von Bleiessig und salpetersaurem Silber weiß gefällt.

#### Cosseinum.

##### Cossein, Kwosein.

Allgemeines. Von St. Martin im Jahr 1843 aus der Flor. Kwoeso, einem von Abbadie aus Abyssinien mitgebrachtem Wurmmittel durch 14tägige Digestion mit Alkohol von 36° und nachherige Deplacirung mit Wasser ausgezogen und durch Abdestillation des Alkohols, Vermischen des Rückstandes mit dem wässerigen Auszug, Verdampfen bis zur Extractconsistenz, Auflösen in kaltem Wasser, Waschen des Ungelösten mit Aetherweingeist, Lösen in kochendem Alkohol von 36°, Filtriren und Verdunsten und Krystallisiren abgetrennt; die Krystalle werden zwischen Fliesspapier ausgepreßt und nöthigen Falles durch Behandeln mit Alkohol und thierischer Kohle gereinigt. Das reine Cossein bildet weisse, seidenartige Nadeln, hat einen syyptischen Geschmack, löst sich in Alkohol und Aether, auch ohne Zerlegung in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, schmilzt in der Hitze und zerlegt sich endlich unter Entwicklung alkalischer, übelriechender Dämpfe.

#### Cubebinum.

##### Cubebin.

Allgemeines. Diese Substanz wurde zuerst vor einigen Jahren von Soubeiran und Capitaine aus den Cubeben rein dargestellt, während der früher von Monheim und Cassola unter diesem Namen aufgeführte Stoff noch ein unreiner Körper war; spätere Chemiker haben ihn auch elementarisch zerlegt und stickstofffrei gefunden. Man erhält das Cubebin nach denselben, wenn man das bei der Bereitung des ätherischen Cubebenöles zurückbleibende Mark mit Alkohol auszieht, die geistige Lösung mit Aegkali fällt, den Niederschlag mit Wasser wäscht und ihn mehrere Male aus Alkohol krystallisiren läßt. Das Cubebin bildet kleine, gruppenförmig vereinigte Nadeln, ist neutral und löst sich wenig in Wasser, bei 12° in 76 Theilen absolutem und 143 Theilen Alkohol von 82% und in 25 Theilen Aether, auch in Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen; die heiß bereitete Auflösung in Alkohol geseht beim Erkalten zu einer Masse; mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth. Es besteht aus 67,90 Th. Kohlenstoff, 5,64 Th. Wasserstoff und 26,45 Th. Sauerstoff, wonach sich die Formel  $C_{33}H_{27}O_{10}$  berechnen läßt.

## Cusparinum.

Augusturinum, Galipeinum. Cusparin, Galipein, Angusturin. Pharm. univ.

Allgemeines. Das Cusparin wurde von Brandes in der ächten Augustararinde aufgefunden und als ein Alkaloid betrachtet; Saladin, welcher dasselbe rein darstellte, zeigte jedoch, daß es kein Alkaloid sei. Man erhält dasselbe nach Legterem, daß man die Rinde mit der 3fachen Gewichtsmenge kaltem absolutem Alkohol auszieht, den Auszug bei einer Temperatur von  $-9^{\circ}\text{C}$ . an einem luftigen Orte der Selbstverdunstung überläßt, die gebildeten mit einer extraktartigen Masse gemengten Krystalle stark auspreßt, mit Wasser und Aether abwäscht, in Alkohol von 0,833 spec. Gewicht auflöst, die Lösung mit Bleiorxydhydrat schüttelt, filtrirt und das Filtrat in niedriger Temperatur verdampft. Das Cusparin krystallisirt in Nadeln und unregelmäßigen Tetraëdern, welche schon bei sehr gelinder Wärme zerfließen und dabei 23% Wasser verlieren; es löst sich schwierig in Wasser, aber schon in 3 Theilen Alkohol, gar nicht in Aether und ätherischen Oelen, aber leicht und ohne Veränderung in Alkalien und auch in Salzsäure und Essigsäure; die wässerige und weingeistige Lösung ist neutral und wird durch Gallustinktur weiß gefällt, die erstere aber von saurem salpetersaurem Quecksilberoxyd nur geröthet und von essigsaurem Blei und von Eisen- und Zinnsalzen gar nicht verändert. Das Cusparin wird unter Zersetzung durch Chlor gelb, durch Brom und Jod braun, durch rauchende Salpetersäure grünlich und durch Schwefelsäure braunroth und wird schon bei  $+130^{\circ}$  zersetzt. Es wirkt tonisch und fieberwidrig und verdient von den Aerzten geprüft zu werden.

## Daphnitum.

Daphnit (nicht mit Daphnium oder Daphnin zu verwechseln), Seidelbastbitter.

Allgemeines. Der Bitterstoff der Daphne Alpina wurde zwar von Bauquelin entdeckt, aber erst von L. G. Smelin und Vär genauer untersucht und auch in der Rinde von Daphne Mezereum aufgefunden; man erhält ihn auf die Weise, daß man die Seidelbastrinde mit Alkohol erschöpft, den Auszug eindampft, den Rückstand in Wasser aufnimmt, die Lösung durch Bleiesig fällen, den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit eindampft, den Rückstand in Weingeist löst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überläßt. Das Daphnit krystallisirt hierbei in farblos durchsichtigen, büschelförmig gruppirten, dünnen Prismen, hat einen mäßig bitteren, etwas herben Geschmack, löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Weingeist und Aether, wird unter Vernichtung der Krystallisationsfähigkeit, die jedoch durch Säuren wieder hergestellt wird, von Alkalien gelb gefärbt und von Salpetersäure in Dralsäure verwandelt, schmilzt in der Wärme und zersetzt sich ohne Verflüchtigung; die wässerige Lösung wird durch essigsaures Blei und andere Metallsalze nicht gefällt.

## Elaterinum.

Momordicinum; Elaterin, Momordicin, Eselskürbisbitter.

Allgemeines. Aus dem Elaterium (s. Bd. I. S. 497) stellte bereits Braconnot durch Ausziehen mit Alkohol, Fällen mit Bleizucker und

Verdampfen der vom überschüssigen Blei getrennten Flüssigkeit einen bitteren Extraktivstoff dar, der jedoch unrein war und wenig von dem wirksamen Princip des Clateriums zu enthalten scheint; Paris hielt später die durch Ausziehung mit Aether erhaltene weiche, grüne, harzige Masse und das aus dem eingedampften weingeistigen Auszug durch Aether ausziehbare Harz für das wirksame Princip des Clateriums, während später Duncan und Morrier durch Versuche darthaten, daß ein krystallisirbarer Stoff, den auch Hennel schon dargestellt hatte, der wirkende Stoff sei, womit auch die neuesten Angaben von Bird stimmen. Man erhält diesen Stoff, das Claterin, nach Morrier auf die Weise, daß man das Claterium durch Digestion mit Alkohol erschöpft, den Auszug bis zur Delconsistenz verdunstet und mit sehr viel kochendem Wasser vermischt, wobei das Claterin als ein weißes Pulver niedersfällt, das durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Vermischen mit vielem Wasser gereinigt wird. Bird zieht das Claterium mit kochendem Wasser aus, dampft die grüne Lösung ein, zieht aus dem Rückstand das Chlorophyll mit verdünnter Kalilauge und reinigt das zurückbleibende weiße Claterin durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Zwenger, welcher das Claterin auch elementarisch untersuchte und stickstofffrei fand, zieht es mit kochendem absolutem Alkohol aus, verdampft die Lösung zur Hälfte, verdünnt mit Wasser, zieht aus dem Niederschlag den Farbstoff durch Aether und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, wo es dann farblose, glänzende, sechsseitige Nadeln bildet; es hat einen äußerst bitteren, etwas styptischen Geschmack und löst sich nicht in Wasser, schwierig in Aether, leicht in Alkohol; die Lösungen sind neutral und die weingeistige Lösung wird von den Lösungen der Metallsalze nur durch deren Wassergehalt gefällt; in concentrirter Salpetersäure löst sich das Claterin ohne Zersetzung und wird durch Wasser wieder daraus niedergeschlagen; verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht darauf, eben so wenig concentrirte Salzsäure, durch concentrirte Schwefelsäure wird es aber mit dunkelrother Farbe gelöst und Wasser scheidet aus der Flüssigkeit eine dunkelbraune Materie ab. Es schmilzt bei  $+ 200^{\circ}$ , wird schon zuvor gelb und bildet nach dem Schmelzen und Erkalten eine durchsichtige, gelblich gefärbte, unkrystallinische, rissige Masse, verliert aber dabei nichts am Gewicht; bei noch höherer Temperatur wird es zersetzt und entwickelt weiße, etwas stechend riechende Dämpfe, die angezündet mit ruhender Flamme verbrennen. Es wirkt schon bei Gaben von  $\frac{1}{16}$  bis  $\frac{1}{8}$  Gran purgirend, aber ohne Kolik zu verursachen, und häufig auch Brechen erregend, in größeren Gaben auch giftig und muß daher mit großer Vorsicht angewendet werden; Bird giebt es in 60 Theilen Weingeist gelöst oder als Pulver mit Weinstein vermengt. — Das Claterin ist nach der Formel  $C_{20} H_{14} O_3$  zusammengesetzt.

Landerer glaubte in dem Claterium einen alkalischen Stoff aufgefunden zu haben; er ließ den frisch ausgepressten Gelsäurbißsaft durch mehrtägiges Stehen an der Luft sich klären, dampfte dann ein, zog den Rückstand mit Alkohol aus, dunstete die Lösung, die von Gallusinktur stark gefällt wurde, ein, zog den Rückstand mit Salzsäure aus, fällte die Auflösung durch Ammoniak, löste den Niederschlag in Weingeist und behandelte die Lösung mit thierischer Kohle, wo er beim Verdampfen des Filtrates kleine, farblose, rhomboidische Krystalle erhielt, deren Lösung scharf und kratzend schmeckte.

## Fraxininum.

## Fraxinin, Eschenrindenbitter.

Allgemeines. Aus der Rinde von *Fraxinus excelsior* wollte Kessler ein Alkaloid auf die Weise dargestellt haben, daß er den wässerigen Auszug der Eschenrinde mit Bleiessig fällte, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreiete und den Filtrat verdampfte, wobei seine sechsseitige, an der Luft unveränderliche Prismen krystallisiren, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen und deren wässerige Lösung sehr bitter schmeckt und, wahrscheinlich wegen eines Gehaltes an Schillerstoff, schillert. Buchner und Herberger thaten dar, daß das Fraxinin kein Alkaloid sei.

## Gentianinum.

## Gentianin, Enzianbitter. Pharm. univ.

Allgemeines. Der Bitterstoff der Wurzel von *Gentiana lutea* wurde zuerst von Braconnot in unreinem Zustand durch Fällung des weingeistigen Auszuges des wässerigen Enzianextraktes mit Bleizucker und Eindampfen der vom überschüssigen Blei befreiten Flüssigkeit dargestellt. Meiner wurde er im Jahr 1822 von Henry und fast gleichzeitig von Cavoutou dargestellt, indem sie die Wurzel mit Aether auszogen, den Auszug der freiwilligen Verdunstung überließen, den mit Krystallen gemengten Rückstand mit Weingeist auszogen, die weingeistige Lösung abdestillirten, den Rückstand mit Magnesia und Wasser kochten, das Ganze mit Oxalsäure vermengt zur Trodne verdunsteten und die trodne Masse mit Aether auszogen, bei dessen Verdunsten gelbe, geruchlose, stark bitter schmeckende, in der Wärme zum Theil unzersezt flüchtige, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und auch in Alkalien und Säuren lösliche Nadeln krystallisirten. Trommsdorff d. J. wies aber nach, daß diese Krystalle hauptsächlich aus einem krystallisirbaren gelben, aber geschmacklosen Farbstoff bestehen, was auch Lecomte bestätigte und diesen Stoff *Gentisin* nannte, unter welchem Namen er auch weiter unten beschrieben werden soll. Von dem wirklichen Bitterstoff der Enzianwurzel sagt Lecomte nur so viel, daß er sich in der wässerigen Lösung des alkoholischen Extraktes befinde, konnte ihn aber nicht rein darstellen. Dulk versuchte dieses auf die Weise, daß er den wässerigen Auszug des geistigen Enzianextraktes der Gährung unterwarf, die gegohrne und filtrirte Flüssigkeit mit Bleiorydhydrat digerirte oder mit Bleiessig und etwas Ammoniak fällte, den gelben Niederschlag schnell auswusch und auspresste, mit Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegte, das Filtrat verdunstete und den Rückstand nochmals in Alkohol löste, bei dessen Verdunstung er aber nur eine klare, braungelbe, zwar völlig auszutrocknende, aber selbst nach mehrmaliger Reinigung durch Binden an Bleioryd u. s. w. hygroskopische Masse erhielt, die stark bitter schmeckte, sich sehr leicht in Wasser, aber gar nicht in absolutem Alkohol löste und in der Hitze kein Ammoniak ausgab; die wässerige Lösung reagirte stark sauer.

## Hesperidinum.

## Hesperidin, Pomeranzenbitter.

Allgemeines. Der Bitterstoff des weißen Theiles der Pomeranzen- und Citronenschalen und des Fruchtknotens der Blüthen wurde im Jahr 1828 von Lebreton entdeckt und wird am Besten auf die Weise dar-

gestellt, daß man den schwammigen Theil der unreifen oder reifen Pomeranzen, von dem inneren Mark und der äußeren Haut befreit, mit lauwarmem reinem Wasser auszieht, den Auszug unter Aufkochen bis  $\frac{3}{4}$  eindampft, das ausgeschiedene Eiweiß abfiltrirt, das Filtrat mit Kaltwasser sättigt, die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz verdunstet, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, die Lösung mit Wasser vermischt, den Weingeist abdestillirt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand in der 20fachen Menge destillirtem Essig oder Wasser löst und die Lösung 8 Tage der Ruhe überläßt, wobei das Hesperidin niederschlägt und dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Das Hesperidin krystallisirt in weißen, seidenglänzenden, büschelförmig oder in Warzen vereinigten Nadeln oder bildet ein weißes, allmählig krystallinisch werdendes Pulver, reagirt weder sauer noch basisch, ist geruchlos und von schwach bitterem Geschmack und löst sich kaum in kaltem und in 60 Theilen heißem Wasser, leicht in heißem Weingeist, nicht in Aether und Delen, aber in Essigsäure, aus welcher es beim Verdunsten säurefrei wieder auskrystallisirt, und leicht und ohne Zersetzung in Alkalien; die wässerige Lösung wird durch schwefelsaures Eisenoxyd rothbraun gefärbt, aber nicht durch Bleiessig gefällt; von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es erst gelb und dann roth und von Salzsäure grüngelb gefärbt. Das Hesperidin schmilzt wenig über  $100^{\circ}$  wie ein Harz und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen, beim Reiben elektrisch werdenden, aber nicht mehr krystallisirbaren Masse.

Eine von dem Hesperidin abweichende Substanz erhielt Wiedemann aus der weißen schwammigen Schale etwas größerer unreifer Pomeranzenfrüchte durch Behandlung mit Weingeist von 0,90 spec. Gewicht und Stehen der hellen Tinktur, wobei sich dieselbe abschied; er nannte es *Aurantin* und beschreibt es als farblose, durchsichtige, glasglänzende, süßlich, nicht bitter schmeckende Blättchen, welche sich in 40 Theilen kaltem und in 10 Theilen heißem Wasser lösen; es krystallisirt aus der heißen wässerigen Lösung beim Erkalten in vierseitigen Prismen; löst sich nicht in absolutem Alkohol, Aether und Delen, aber in den Alkalien, und entwickelt sogar aus dem kohlen-sauren Ammoniak die Kohlen-säure, wird in der wässerigen Lösung durch Bleiessig gefällt, schmilzt in der Wärme und in höherer Temperatur mit Zersetzung und wird von Salpetersäure gelb gefärbt.

### Imperatorinum.

#### Imperatorin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1831 vom Apotheker Osann in Jena in der Wurzel vom *Imperatoria Ostrutium* entdeckt, von Wackenroder genauer untersucht und von Fr. Döbereiner elementarisch zerlegt und stickstofffrei gefunden. Man stellt das Imperatorin auf die Weise dar, daß man die gepulverte Wurzel mit ihrem 2 bis 3fachen Gewicht Aether extrahirt, den Auszug abdestillirt und den noch flüssigen Rückstand zur Krystallisation hinstellt, die Krystalle aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und später aus Weingeist reinigt. Man kann das Imperatorin auch vom anhängenden ätherischen Del durch gelindes Schmelzen und Wiederauflösen in Weingeist und das fette Del durch Behandlung mit kalter Kalilauge, Abwaschen mit kaltem Weingeist und Wiederauflösen in heißem Weingeist abscheiden. Das Imperatorin kry-

krystallirt in farblos durchsichtigen, glänzenden, geschoben vierseitigen Prismen, reagirt weder sauer noch basisch, ist geruchlos, hat einen brennend scharfen, pfefferartigen Geschmack und löst sich nicht in Wasser, aber schon in 13 Theilen Weingeist von 80% und noch leichter in Aether und Delen, auch ohne Zersetzung in Alkalien. Es schmilzt bei 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von 1,192 spec. Gew.; in höherer Temperatur wird es unter Entwicklung weißer, zum Niesen reizender Dämpfe zersetzt und verbrennt ohne Rückstand. Mit Jod giebt es in der Kälte eine rothbraune, in der Hitze sich zersetzende Verbindung; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rothbrauner Farbe gelöst, aber durch Wasser wieder weiß und unverändert (?) niedergeschlagen; von kalter concentrirter Salpetersäure wird es mit gelber Farbe aufgelöst, durch Wasser wird aber die Lösung orange gelb niedergeschlagen. Es ist nach der Formel  $C_{24} H_{12} O_3$  zusammengesetzt.

### Lactucinum.

#### Lactucin, Lattigbitter.

Allgemeines. Nach Buchner wird der wirkende Bestandtheil des Lactucariums (s. Bd. I. 410) auf die Weise erhalten, daß man dieses mit Wasser auszieht, den Auszug verdampft, den Rückstand in Alkohol aufnimmt, die saure Lösung mit überschüssigem Barytwasser vermischt, eindampft, den Rückstand mit Aether auszieht und die Lösung verdunstet, wobei man eine gelbe, nicht krystallinische, körnige Masse erhält, welche stark bitter schmeckt, sich wenig in Wasser, mehr in Aether und am leichtesten in Alkohol, weniger in verdünnten Säuren und noch weniger in Ammoniak löst, von Gallustinktur gefällt wird und sich in der Wärme ohne Schmelzung und mit Verbreitung eines balsamischen Geruches zersetzt. Walz stellte das Lactucin reiner dar, indem er das trockene feinzerriebene Lactucarium mit einem Gemische von 1 Theil concentrirtem Essig und 50 Theilen Weingeist auszog, den Auszug mit Wasser vermischte, dann mit Bleiessig fällte, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelte, das Filtrat in gelinder Wärme verdampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog, die Lösung verdunstete und das Zurückbleibende in Aether aufnahm, bei dessen freiwilligem Verdunsten das Lactucin in gelb gefärbten, dem bewaffneten Auge als verworrene Nadeln erscheinenden Krystallen, beim schnellen Verdampfen aber als ein gelbliches, körniges, zwischen den Fingern etwas klebendes Pulver sich abscheidet; es ist geruchlos, hat einen starken und anhaltend bitteren Geschmack, reagirt weder sauer noch basisch, und löst sich in 60 bis 80 Theilen kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger leicht in Aether und auch in Essigsäure; die wässrige Lösung hat den sehr bitteren, dem frischen Milchsaft ähnlichen Geschmack und wird durch kein Reagens gefällt; es schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Masse, liefert beim Zersetzen mit Alkalien ammoniakfreie Produkte und wird von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure nicht zersetzt, von Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht in ein braunes geschmackloses Harz verwandelt und von concentrirter Schwefelsäure braun gefärbt. Abergier beschreibt ein von ihm dargestelltes Lactucin als perlmutterglänzende borsäureähnliche Schüppchen, welche sich gar nicht in Aether lösen und fand außerdem einen anderen krystallisirbaren, leicht veränderlichen und durch Alkalien rosenroth werdenden Stoff.



## Lilacinum.

Lilacin, Lilacbitter, Syringabitter. Pharm. univ.

Allgemeines. Von Braconnot, Vernays, Petroz und Robinet wurde schon früher aus den unreifen Kapseln und dünnen Zweigen des spanischen Flieders (*Syringa vulgaris*) ein Bitterstoff, aber im unreinen Zustand dargestellt, welcher als wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber und Wassersucht empfohlen wurde; Meillet hat ihn aber erst im Jahr 1842 rein dargestellt auf die Weise, daß er die zerstoßenen Blätter oder, noch besser, die an Lilacin reicheren grünen Samenkapseln von *Syringa vulgaris* zweimal mit Wasser auskochte, den Auszug zur Hälfte verdampfte, durch Fälln mit basisch essigsaurem Bleioxyd ein Harz entfernte, das Filtrat zur dünnen Syrupscosistenz verdampfte, den Rückstand mit einem Ueberschuß von calcinirter Magnesia zur Trockene verdunstete, den pulverisirten Rückstand einige Male mit Wasser von 30 bis 40° C. behandelte, wodurch essigsaure Magnesia und Mannit entfernt wird, den Rückstand mit Alkohol von 40° kochend auszog, die geistige Lösung mit thierischer Kohle entfärbte, das Filtrat zur Hälfte verdampfte und dann der freiwilligen Verdunstung überließ, wobei das Lilacin in langen, vierseitigen, zweiflächig zugespitzten Prismen, beim rascheren Verdunsten aber in kleinen, leichten Nadelbüschelchen krystallisirt; es schmeckt rein bitter, den Chininsalzen ähnlich, aber weniger intensiv und löst sich nicht in Wasser und den meisten Säuren, aber in Alkohol und Essigsäure, aus welcher es unverändert wieder auskrystallisirt.

## Lininum.

Linin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1841 von Pagenstecher in *Linum catharticum* aufgefunden und ist nach dessen späteren Beobachtungen in dem verblühten Kraute in größter Menge enthalten. Man stellt das Linin auf die Weise dar, daß man das gepulverte Kraut mit absolutem Alkohol im Verdrängungsapparat auszieht, den Auszug abdestillirt, den Rückstand in Wasser aufnimmt, wobei das Linin mit Harz und Chlorophyll zurückbleibt, dann das Ungelöste zur Trockene verdunstet, den Rückstand mit concentrirter Essigsäure übergießt, worin sich das Linin nur löst, die helle Flüssigkeit abgießt, diese mit Wasser vermischt einige Tage der Ruhe überläßt, das sich abscheidende Linin auf einem Filter sammelt, trocknet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Weingeist von 25 bis 30% reinigt, was aber mit großem Verlust an Material verbunden ist. Später änderte Pagenstecher dieses Verfahren dahin ab, daß er die Lösung des Linins mit essigsaurem Blei und dann mit einem geringen Ueberschuß von Ammoniak vermischte und das Ganze ohne zu filtriren verdunstete, oder die weingeistige Lösung mit  $\frac{1}{3}$  kohlensaurem Ammoniak und Wasser zu einem dünnen Brei anrührte und diesen oder jenen Rückstand mit Aether auszog, wobei sich das Linin löst. Dieses stellt ein weißes voluminöses Pulver dar oder ist bisweilen, wenn die essigsaure Lösung bei sehr niedriger Temperatur verdunstet wird, krystallinisch; es ist schwerer als Wasser, neutral, geruchlos und von mehr scharfem, als bitterem, übrigens lang anhaltendem Geschmack und löst sich fast gar nicht in kaltem,

mehr in heißem Wasser, fast in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol und sehr leicht auch in Essigsäure, weniger in Aether und noch weniger in ätherischen Oelen; die heiß bereitete wässerige Lösung ist neutral, hat deutlich den eigenthümlichen Geschmack des Linins und wird beim Erkalten trübe und undurchsichtig, die weingeistige und die hellbraune essigsäure Lösung trüben sich beim Vermischen mit Wasser plötzlich und hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten einen durchsichtigen, harzähnlichen, leicht abspringenden Ueberzug, der an feuchter Luft, noch schneller aber beim Uebergießen mit Wasser undurchsichtig und weiß und wahrscheinlich ein Hydrat wird. Das Linin schmilzt bei  $+112-118^{\circ}\text{C}$ ., zerlegt sich in höherer Temperatur, ohne ammoniakalische Produkte zu geben, löst sich nur wenig in Kalilauge, gar nicht in Ammoniak, nimmt in Ammoniakgas eine schön gelbe Farbe an, welche auch beim Uebergießen mit Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge auftritt und wird von Salpetersäure von  $45^{\circ}\text{B}$ . zuerst braunroth gefärbt und dann gelöst; beim Verdunsten hinterbleibt eine gefärbte krystallinische Masse, welche sauer reagirt, und deren Lösung von Kalisalzsaure kaum verändert wird. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure im concentrirten Zustand lösen das Linin zu dunkelviolettrothen Flüssigkeiten auf, die sich an der Luft unter Abscheidung einer rothbraunen Materie verändern; von kalter concentrirter Salzsäure wird das Linin nicht angegriffen, in der Siedhitz aber etwas gelöst und der ungelöste Theil röthlich braun gefärbt; wird Linin mit der 3fachen Gewichtsmenge Chlorzink vermengt und in einem verschlossenen Gefäß 12 Stunden der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, so bildet sich eine röthliche Masse, die bei Berührung mit Wasser tief kirschroth wird.

### Liriodendrinum.

Liriodendrin, Tulpenbaum bitter.

Allgemeines. Das eigenthümliche bittere Princip der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera wurde von Emmet aufgefunden, und auf die Weise dargestellt, daß er jene mit Alkohol erschöpfte, die Tinktur bis zu  $\frac{1}{2}$  verdunstete, die sich ausscheidenden öligen Tropfen absonderte und nun die Flüssigkeit weiter verdampfte und mit Ammoniak vermischte, wodurch der Rest an Liriodendrin abgeschieden wird; die abgeschiedenen, beim Erkalten erstarrenden öligen Tropfen und den durch Ammoniak erzeugten Absatz behandelte er hierauf mit verdünnter Kalilauge, wodurch Harz und Farbstoff aufgenommen werden, löste dann den Rückstand bei  $+30^{\circ}$  in Alkohol und vermischte die Lösung so lange mit lauwarmem Wasser, bis die olivengrüne Farbe sich in eine weiße milchige verwandelte; nach dem Erkalten scheidet sich das Liriodendrin krystallinisch aus, und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in farblos durchsichtigen, der Borsäure ähnlichen Schuppen oder in sternförmig gruppirten Nadeln, hat einen balsamischen und, besonders nach einiger Zeit, bitteren Geschmack, ist geruchlos und neutral und löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, und sehr leicht in Alkohol und Aether; es schmilzt bei  $+83^{\circ}$ , ist zum Theil flüchtig, zum Theil zerfällt es in ammoniakfreie Verkohlungsprodukte und wird durch längere Einwirkung der Alkalien zerlegt, von Chlor verharzt, von Salpetersäure selbst beim Verdunsten ohne Zerlegung gelöst, von concentrirter Schwefelsäure in ein braunes Harz und von Salzsäure in eine grünliche Materie verwandelt. —

Boucharlat konnte bei einer neueren Untersuchung der Tulpenbaumrinde das Iriodendrin nicht auffinden, erhielt jedoch einen Stoff, den er Piperin nennt, ohne seine Identität mit dem Piperin des Pfefferers näher darzuthun, und ein Pflanzenalkali.

### Lupulinum.

Lupulin, Lupulit.

Allgemeines. Bereits von Yves wurde aus dem gelben Staub des Hopfens (s. Bd. 1. S. 497) ein in Wasser und Alkohol löslicher bitterer Extraktivstoff dargestellt, Payen, Chevallier und Pelletan stellten ihn aber erst reiner dar; man erhält ihn, wenn man den gelben Hopfenstaub mit Alkohol extrahirt, den Auszug mit etwas Wasser vermischt, von der Mischung den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harz absondert, das Filtrat mit Kalk sättigt, verdampft, den Rückstand mit Aether auszieht und den ungelösten Theil in Alkohol auslöst; beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt das Lupulin als eine weiße oder schwach gelbliche und undurchsichtige, im unreineren oder veränderten Zustand als eine röthlichgelbe und durchsichtige Masse; es ist neutral, geruchlos, von bitterem hopfenartigen Geschmack und löst sich in 5 Theilen kochendem Wasser, noch leichter in Alkohol und fast gar nicht in Aether; die wässrige Lösung ist neutral, wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien oder Metallsalze gefällt und bedeckt sich beim Verdampfen mit einer braunen Haut, welche an dem Rand des Gefäßes zu öligen Tropfen schmilzt, die beim Erkalten zu einer spröden, braunen Masse erstarren. In der Hitze wird das Lupulin unter anfänglicher Verbreitung des eigenthümlichen hopfenartigen Geruches zerstört, ohne daß sich ammoniakalische Produkte bilden.

### Melampyrium.

Melampyrin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Hünefeld in Melampyrum nemorosum aufgefunden und auf die Weise dargestellt, daß er das zu Anfang der Blüthezeit gesammelte Kraut mit Wasser auskochte und die helle Abkochung bis zur Honigconsistenz verdunstete, wo sich nach längerem Stehen das Melampyrin krystallinisch abscheidet; aus der Mutterlauge läßt sich durch Fälln mit Bleizucker, Kochen des Filtrates mit Bleiweiß, Abscheiden des Bleies aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas und Verdampfen noch mehr gewinnen; die sämmtliche Krystallmasse wird dann durch Behandeln ihrer Lösung mit thierischer Kohle gereinigt. Es krystallisirt in großen, farblosen wasserhellen Säulen, ist geruch- und fast geschmacklos und löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether; die wässrige Lösung ist neutral und wird nicht durch Blei- und andere Metallsalze gefällt; es wird in der Hitze ohne Bildung von Ammoniak zersezt.

### Olivilum.

Olivil.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Pelletier in dem Delbaumharz (von *Olea europaea*), welches nach Landerer zu  $\frac{1}{3}$  daraus

besteht, aufgefunden und elementarisch vom Ersteren, so wie auch in der neuesten Zeit von Sobrero, dessen Resultate aber sehr von den von Pelletier gefundenen abweichen, untersucht. Das Olivil wird aus dem Delbaumgummi durch wässerigen Alkohol ausgezogen, durch Verdunsten dieser Lösung abgeschieden und durch Behandlung mit Aether und nachheriges Lösen in Alkohol gereinigt; es stellt entweder weiße, plattgedrückte Nadeln oder ein weißes, glänzendes, stärkeartiges Pulver dar, ist geruchlos, hat einen bittersüßen, etwas gewürzhaften Geschmack und löst sich wenig in kaltem, aber in 32 Theilen heißem Wasser, leicht in kaltem und in allen Verhältnissen in kochendem Alkohol, gar nicht in Aether, aber leicht in concentrirter Essigsäure und in Alkalien; die heiß bereitete wässerige Lösung wird beim Erkalten milchig, ohne Olivil fallen zu lassen, und durch essigsaures Bleioxyd flockig, die essigsaure Lösung aber nicht durch Wasser gefärbt. Das Olivil schmilzt bei  $+ 90^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten zu einer blasgelben harzartigen Masse; bei weiterer Erhitzung wird es ohne Bildung von Ammoniak zerlegt; von concentrirter Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe gelöst und beim Erhitzen in Oxalsäure und einen bitteren Stoff verwandelt und von concentrirter Schwefelsäure wird es augenblicklich verkohlt. — Sobrero zog das Olivil aus dem mit Aether erschöpften Delbaumharz mit siedendem Alkohol und reinigte die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch Abwaschen mit Alkohol und Umkrystallisiren, wobei er strahlig seidenglänzende Krystalle erhielt, die in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und Oelen löslich waren, und bei  $+ 70^{\circ}$  schmolzen; das aus Alkohol krystallisirte oder amorphe Olivil ist wasserfrei, während das aus Wasser krystallisirte und zwischen Filterpapier gepreßte und getrocknete 2, das im Vacuo getrocknete aber nur 1 Misch. Gew. Wasser enthält, nach Sobrero nämlich ersteres =  $C_{28} H_{18} O_{10}$ , letzteres =  $C_{28} H_{19} O_{11}$  und das mittlere =  $C_{28} H_{20} O_{12}$  ist. Pelletier fand die Zusammensetzung annähernd =  $C_{28} H_{20} O_{10}$ .

### Olivinum.

Olivin, Olivit, Delbaum bitter.

Allgemeines. Von Landerer in den Blättern des Olivenbaums (*Olea europaea*) aufgefunden; es wird aus diesen durch säurehaltiges Wasser ausgezogen, durch Ammoniak aus der hellen Flüssigkeit niedergeschlagen und durch Lösen des gewaschenen Niederschlages in verdünnter Salzsäure, Behandeln der Flüssigkeit mit thierischer Kohle, Fällen des Filtrates durch Alkali, Lösen des Niederschlages in Alkohol und Verdunsten der Lösung zur Krystallisation gereinigt. Es bildet farblose Krystalle, hat einen bitteren Geschmack und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und verdünnten Säuren, ohne damit krystallisirbare Verbindungen zu geben; es schmilzt in der Hitze und bräunt sich unter Entwicklung aromatisch riechender Dämpfe. — Werden nach Landerer die Delbaumblätter mit Weingeist ausgezogen, die Auszüge größtentheils verdampft, um Wachs und Chlorophyll abzuscheiden, dann bis zur Extractdicke verdunstet, das Extract aber mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, die Lösung durch thierische Kohle entfärbt, das Filtrat mit essigsaurem Blei gefällt und das vom Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoffgas befreite Filtrat verdunstet, so erhält man beim Abkühlen kleine, farblose, zerfließliche und sehr bitter schmeckende Nadeln, welche in der Hitze schmelzen und sich mit ähnlichem Geruch wie Salicin zerlegen.

## Ononinum.

## Ononin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1842 von Reinsch in der Rad. Ononidis spinosae aufgefunden; man erhält ihn auf folgende Weise: die Wurzel wird zu wiederholten Malen mit heißem Alkohol ausgezogen und die Lösung jedesmal noch möglichst heiß abfiltrirt, die dunkelblau schillernde Tinktur bis zur Consistenz eines dicken Syrupes abdestillirt und verdunstet und der Rückstand mit Wasser vermischt, wobei sich eine zähe unlösliche Masse abscheidet, welche mit Wasser abgewaschen und dann so lange mit Aether digerirt wird, bis sie in eine hellbraune, gleichmäßig vertheilte Masse übergegangen ist, welche nochmals mit Aether abgepült wird; man löst sie dann in Weingeist von 60%, wobei ein hellbraunes Pulver unlöslich bleibt, welches auf einem Filter gesammelt und getrocknet in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Weingeist von 75% in der Kälte behandelt wird, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt, welches wiederum in kochendem Alkohol gelöst, mit thierischer Kohle einige Zeit gekocht und dann filtrirt wird; das Filtrat setzt schon beim Erkalten feine Krystallnadeln ab, deren Menge sich bei theilweiser Abdestillation des Alkohols und während der Abkühlung so sehr vermehrt, daß der ganze Rückstand zu einem aus feinen farblosen Nadeln, dem bewaffneten Auge als vierseitige, wasserklare Prismen erscheinend, bestehenden Brei erstarrt. Das so erhaltene Ononin ist geruch- und anfangs geschmacklos, entwickelt aber später einen schwach süßlichen Geschmack und löst sich gar nicht in Wasser, wenig in Aether, mehr in kaltem und leicht in heißem Alkohol; die weingeistige Lösung wird durch Wasser stark getrübt, von einer weingeistigen Lösung des Bleizuckers weiß und pulverig niedergeschlagen, von der des essigsauren Kupfers und Eisenoxydes nicht verändert, von Jodtinktur erst nach 24 Stunden weiß niedergeschlagen und von Galluëintinktur nach einigen Stunden schwach getrübt. Das Ononin schmilzt leicht zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu Krystallnadeln erstarrt und verflüchtigt sich bei stärkerer Erhitzung zum Theil unzersezt und in feinen Nadeln oder als weißes Pulver sublimirend, zum Theil sich zersetzend und einen eigenthümlichen Geruch verbreitend; es brennt in offenen Gefäßen erhitzt, anfangs mit heller, später mit rauchender Flamme. Rauchende Schwefelsäure nimmt mit Ononin sogleich eine gelbliche Farbe an, die an der Luft nach wenigen Stunden schön hellroth und zuletzt dunkelkirchroth wird und beim Vermischen mit Wasser unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs ein braunrothes Pulver fallen läßt; in kalter Salpetersäure löst sich das Ononin ohne Zersetzung, in der Hitze bildet sich aber Drallsäure, eine bittere Substanz und eine eigenthümliche Säure; von concentrirter Salzsäure wird es nur beim anhaltenden Erhitzen verändert und nach und nach in ein krystallinisches violettes Pulver verwandelt; concentrirte Kalilauge wirkt selbst in der Siedhitz nur lösend, kaum zersetzend.

Außer dem Ononin fand Reinsch in der Hauhechelwurzel noch einen anderen Stoff, den er Ononid nennt, und welcher durch wiederholtes Kochen der Wurzel mit Wasser ausgezogen wird; die klare Abkochung wird mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, so lange vermischt, als eine Trübung entsteht, das Ganze 10—12 Tage der Ruhe überlassen, die Flüssigkeit von dem Boden-

satz abgegossen, dieser in Alkohol aufgenommen, die Lösung mit kohlensaurem Kali gesättigt und das Filtrat in gelinder Wärme verdunstet, wo sich nach einiger Ruhe gallertartige, gelbbraune, durchsichtige Klümpchen abscheiden, welche neutral sind, einen anfangs stark bitteren, hintennach süßen, oft stundenlang anhaltenden Geschmack haben, die Speichelabsonderung stark befördern und sich in Wasser mit Abscheidung eines weißen körnigen Pulvers lösen; diese wässrige Lösung wird durch Schwefelsäure reichlich weiß, durch essigsaures Blei flockig weiß, von salpetersaurem Quecksilberoxydul schmutzig weiß, von salpetersaurem Silber graulich, von essigsaurem Kupferoxyd grünblau und von doppelt chromsaurem Kali gelblich weiß niedergeschlagen, aber nicht von Brechweinstein und Gallertinctur verändert und hinterläßt beim Verdampfen eine dunkelbraune, klare, spröde, zersprungene Masse, welche im Platinlöffel erhitzt schmilzt, saure Dämpfe ausstößt, sich sehr stark aufbläht, mit stark ruhender Flamme verbrennt und eine sehr voluminöse, schwer verbrennliche Kohle hinterläßt. *Reinsch* glaubt, daß dieser Stoff mit dem Glycyrrhizin ganz analog sei und sich von diesem nur durch seinen anfänglichen bitteren Geschmack unterscheide.

Ueber die indifferenten Stoffe des Opiums s. man den Anhang zu den Alkaloiden des Opiums.

### Oreoselinum.

#### Dreoselin.

Allgemeines. Mit diesem Namen bezeichnen wir vor der Hand einen sehr merkwürdigen Bestandtheil der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum*, welcher im Jahr 1841 von *Winkler* dargestellt wurde. Man erhält das Dreoselin auf die Weise, daß man die trockne Wurzel (nicht die frische, weil die Reinigung des Stoffes bei Anwendung dieser schwieriger wird) mit der 3fachen Gewichtsmenge Weingeist von 80% bei 50 bis 62°C. auszieht, den filtrirten Auszug im Wasserbad eindunstet, den extraktartigen Rückstand nach dem Erkalten mit der 6 bis 8fachen Gewichtsmenge Aether behandelt, den ätherischen Auszug mit thierischer Kohle möglichst zu entfärben sucht, das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überläßt, das hierbei zurückbleibende dicklich blaugelbe Del, welches nach und nach in eine krümig krystallinische Masse übergeht, in der 3- bis 4fachen Gewichtsmenge Weingeist von 80% auflöst, die Lösung in eine geräumige Flasche gießt und hier in einem ununterbrochenen, nicht zu starkem Strahl mit wenigstens der 60fachen Gewichtsmenge Wasser übergießt, zuletzt stark schüttelt und dann das Gemische der Ruhe überläßt, wo sich aus der weißen, milchähnlichen Flüssigkeit nach kürzerer oder längerer Zeit eine käsige krystallinische Masse abscheidet, welche auf ein Filter genommen, ausgewaschen, auf Papier ausgebreitet und bei + 10 bis 20°C. getrocknet wird. Das Dreoselin stellt eine dem Solanin ähnliche, locker zusammenhängende, matt seidenglänzende, weiße Masse dar, bildet aber auch mitunter, besonders wenn es aus seiner concentrirten Lösung in Weingeist von 40 bis 50% durch Wasser niedergeschlagen wird, ganz farblose, dem Caffein sehr ähnliche Krystalle; es hat einen eigenthümlichen, den ranzigen fetten Oelen ähnlichen, hintennach schwach fragenden Geschmack und löst sich nicht merklich in Wasser, aber reichlich in Alkohol und Aether; die weingeistige Lösung ist neutral und wird, wie die ätherische Lösung, durch Wasser gefällt. Es ist ein Hydrat und schmilzt noch

weit unter dem Schmelzpunkt des Waxes unter Wasserverlust zu einer farblosen, fast durchsichtigen, terpenhinartigen Masse, welche beim Erkalten nach und nach erstarrt und alsdann mattglänzend, undurchsichtig, krystallinisch, krystallisirtem Aepfelsäurehydrat ähnlich wird; beim stärkeren Erhitzen bräunt sie sich, entwickelt dem stark erhitzten Rübsamenöl ähnlich riechende Dämpfe, zerlegt sich nach und nach vollständig, entzündet sich bei Annäherung eines brennenden Körpers und verbrennt mit hellrother, ziemlich stark rußender Flamme und Hinterlassung von wenig, leicht verbrennlicher Kohle. Wird das Hydrat mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so bildet sich eine rasch hell werdende bräunlich gelbe Lösung, die schon nach einige Minuten graulich weiße Flocken fallen läßt und sehr stark nach Baldriansäure riecht; Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht scheidet bei Berührung mit Dreoselinin in gewöhnlicher Temperatur auf ihrer Oberfläche eine farblose Oelschicht ab, später trübt sich aber die Säure selbst und das Gemisch riecht ebenfalls aber schwächer, beim Erhitzen aber weit stärker nach Baldriansäure unter Abscheidung einer gelben, nach durch Salpetersäure oxydirtem thierischen Fett riechenden, in Wasser unlöslichen Verbindung; concentrirte Phosphorsäure mit Dreoselinin im Wasserbad erhitzt entwickelt nur während des Erhitzens einen ranzigen Geruch. Mit Jod bildet das Dreoselinin eine gelbbraune, bei längerer Einwirkung eine dunkelbraunrothe, klebrige, nach Jod und Baldriansäure riechende Verbindung, welche noch mehr Joddämpfe aufnehmen kann und dabei erst braungelb, später rothbraun und zuletzt dickflüssig und heinabe schwarz wird, in kurzer Zeit erstarrt und dann sehr stark nach Baldriansäure, aber wenig nach Jod riecht. Winkler nimmt an, daß in dem Dreoselininhydrat das Radikal der Baldriansäure in einer noch unbekanntem Anordnung der Elemente enthalten sei.

### Paridinum.

#### Paridin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1841 von Walz in Paris quadrifolia aufgefunden und auf folgende Weise dargestellt; das getrocknete Kraut wird in der Realschen Presse oder in einem Verdrängungsapparat mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen, dann stark ausgepreßt und hierauf mit Alkohol von 0,85 spec. Gewicht so lange behandelt, als noch eine fragend schmeckende Tinktur erhalten wird; diese wird im Wasserbad zur Hälfte abdestillirt, der Rückstand mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes Wasser vermischt längere Zeit mit thierischer Kohle digerirt und dann noch möglichst heiß filtrirt; beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das Paridin in kleinen, seidenglänzenden Krystallen aus, wodurch die ganze Flüssigkeit einen schönen Atlasglanz erhält; nach längerem Stehen werden sie auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, nochmals in einer geringen Menge Alkohol gelöst und durch freiwillige Verdunstung der Lösung gereinigt. Die Mutterlaugen geben nach nochmaliger Behandlung mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates noch mehr krystallinisches Paridin, die letzten Antheile sind aber gewöhnlich durch einen Rückhalt von Harz und Chlorophyll gefärbt, können jedoch durch Behandlung mit Aether von beiden Stoffen getrennt werden. Später änderte Walz dieses Verfahren dahin ab, daß er das weingeistige Extrakt des zuvor mit essigsäurehaltigem Wasser behandelten Krautes durch Aether von Chlorophyll und Weichharz befreite, den Rückstand in Alkohol von

0,920 spec. Gewicht aufnahm und diese Lösung mit thierischer Kohle behandelte: das Filtrat erstarrt gewöhnlich zu einer gallertartigen Masse, aus der sich das Parillin nur dadurch krystallinisch darstellen läßt, daß man das Ganze im Wasserbad so viel als möglich vom Weingeist befreit, und dann vollkommen eintrocknet, den Rückstand in 16 bis 20 Theilen Wasser löst und die Lösung der Abkühlung und Ruhe überläßt, wo sie nach einigen Stunden atlasglänzende Krystalle abscheidet. Das Parillin stellt nach dem Trocknen eine blendendweiße, krystallinische Masse oder breite Nadeln von Atlasglanz dar, ist anfangs geschmacklos, verursacht aber später ein starkes und langanhaltendes Kratzen und etwas Brennen ohne Spur von Bitterkeit, ist neutral und löst sich in 66 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser, in 50 Theilen Alkohol von 94% und 17 Theilen gewöhnlichem Alkohol und in Aether fast gar nicht; die wässrige Lösung ist gegen Pflanzenfarben und alle Reagentien indifferent, die weingeistige wird durch Wasser gefällt und beide schäumen stark beim Schütteln. Das Parillin färbt sich beim Uebergießen mit Schwefelsäure anfangs gelb und löst sich später mit schön blutrother Farbe, wird aber durch Wasser scheinbar unverändert wieder ausgefällt; beim längeren Kochen mit Schwefelsäure scheidet sich unter Entwicklung schwefeliger Säure Kohle ab. Salpetersäure von 1,54 spec. Gewicht löst es schnell zu einer gelben, durch Wasser nicht fällbaren Flüssigkeit auf, während dieselbe Säure von 1,225 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht und erst in der Hitze lösend und zersetzend wirkt; in Salzsäure von 1,164 spec. Gewicht und in Essigsäure löst es sich ohne Färbung, in Phosphorsäure mit rother Farbe und Alkalien wirken selbst in der Hitze nicht zerstörend darauf. — Das Parillin ist nach Peter sen nach der Formel  $C_{15}H_{13}O_5$  zusammengesetzt und enthält 8,56% oder 2 Aequiv. Wasser im krystallisirten Zustand.

### Peucedaninum.

#### Peucedanin.

Allgemeines. Diese Substanz wurde im Jahr 1832 von Schlatter in der Haarstrangwurzel (von Peucedanum officinale) aufgefunden und von Erdmann und Zöppriß elementarisch untersucht und stichstofffrei gefunden; man erhält sie leicht auf die Weise, daß man die Wurzel mit Alkohol von 80% auszieht, die helle Tinctur abdestillirt und den wässrigen Rückstand der Ruhe überläßt, wo sich nach einiger Zeit das Peucedanin feinkrystallinisch abscheidet, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder zweckmäßiger nach Erdmann aus Aether gereinigt wird. Das Peucedanin krystallisirt in weißen, glänzenden, durchsichtigen, lockeren, büschelförmig vereinigten Prismen, ist neutral, hat keinen Geruch und nur einen schwachen Geschmack und löst sich nicht in kaltem und heißem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol von 80% und leicht in Aether, auch in den fetten und ätherischen Oelen und in wässrigen Alkalien, aber nicht in verdünnten Säuren; die geistige Lösung wird durch Wasser gefällt und giebt zwar auch mit schwefelsaurem Kupferoryd und Bleiesig Niederschläge, die aber kein Peucedanin enthalten; die alkalischen Lösungen lassen auf Zusatz von Säuren unverändertes Peucedanin fallen. Das Peucedanin schmilzt bei  $+60^{\circ}$  ohne



Gewichtsverlust und geht beim Erkalten zuerst in einen zähen Syrup, dann in einzelne undurchsichtige Kerne und endlich in eine wachsähnliche Masse über; in größerer Hitze zersetzt es sich, ist entzündlich und verbrennt mit Flamme; es verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor und Jod und wird von concentrirter Salpetersäure unter Gelbfärbung zersetzt, aber nicht von anderen Säuren angegriffen. Das Peucedanin ist nach der Formel  $C_8 H_{12} O$  zusammengesetzt. Erdmann erhielt einmal beim Umkrystallisiren eines, wahrscheinlich aus alten Wurzeln dargestellten, Peucedanins aus Aether eine in ihren übrigen Eigenschaften mit dem Peucedanin übereinstimmende Substanz, die sich nicht in Aether löste und bei der Analyse  $\frac{1}{2}$  Misch. Gew. Sauerstoff mehr enthielt.

### Phillyrinum.

Phillyrin. Pharm. univ.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Carbonieri in der Rinde und in geringerer Menge auch in den Blättern von *Phillyrea media* und *latifolia* aufgefunden und auf die Weise abgetrennt, daß er die Rinde mit kochendem Wasser erschöpfte, den Auszug bis zur Hälfte einkochte, dann mit Eiweiß klärte, die filtrirte Flüssigkeit schwach mit Kalkmilch übersättigte, dann 20 bis 30 Tage in einem bedeckten Gefäße stehen ließ, den entstandenen Niederschlag auspreßte und getrocknet und gepulvert mit Alkohol auszog, den durch wiederholte Behandlung mit Alkohol erhaltenen Auszug durch thierische Kohle entfärbte, das Filtrat abdestillirte und den Rückstand mit Wasser versetzt in gelinder Wärme verdunstete, wobei das Phillyrin herauskrystallisirte und nöthigen Falles durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt wurde. Es krystallisirt in silberglänzenden Blättern oder Schuppen, ist geruch- und anfangs geschmacklos, entwickelt aber hintennach einen bitteren Geschmack, ist neutral und löst sich sehr wenig in kaltem, in 45 Theilen kochendem Wasser, leichter in Alkohol, wenig in Aether, gar nicht in ätherischen und fetten Oelen, und in verdünnten Säuren und Alkalien mehr als in reinem Wasser, welche es aber beim Verdunsten wieder rein auskrystallisiren lassen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Zersetzung mit rothbrauner Farbe gelöst und von concentrirter Salpetersäure, ohne Bildung von Oxalsäure, in ein gelbes Harz verwandelt. Es soll ein Fiebermittel sein.

### Phloridzinum.

Phlorrhizinum; Phloridzin, Phlorrhizin. Pharm. univ.

Allgemeines. Das Phloridzin wurde von De Koninck in der frischen Wurzelrinde der Aepfelbäume und auch in der der Birnen-, Pflaumen- und Kirschenbäume aufgefunden und zuerst von ihm selbst, dann von Petersen, Erdmann und Marchand, Etas, Mulder und J. Liebig elementarisch zerlegt und viele seiner Eigenschaften ermittelt. Nach De Koninck erhält man es auf die Weise, daß man eine gesättigte Abkochung der Wurzelrinden der Abkühlung überläßt, wobei sich Phloridzin abscheidet, welches noch durch Behandlung seiner Lösung mit thierischer

Kohle gereinigt wird, in größerer Menge aber, wenn man die Wurzelrinde bei  $50^{\circ}\text{C}$  mit schwachem Alkohol auszieht, den Weingeist des Auszuges abdestillirt und den wässerigen Rückstand der Abkühlung überläßt. Boullier zieht die Wurzelrinde ebenfalls mit kochendem Wasser zweimal aus, bemerkt aber, daß aus der ersten Abkochung das Phloridzin sogleich reiner erhalten werde. Aber auch Staß empfiehlt das von Konink angegebene Verfahren, nämlich die Wurzelrinde mit schwachem Alkohol bei  $+50$  bis  $60^{\circ}$  auszuziehen und das beim Verdunsten sich ausscheidende Phloridzin durch thierische Kohle zu reinigen, als das beste. Weigand erhielt bei der Behandlung der Wurzelrinden der drei übrigen Obstarten sowohl durch Ausziehung mit Wasser als auch mit Weingeist ein unreines Phloridzin, welches sich durch thierische Kohle nicht vollständig entfärben ließ, was aber nach Herberger leicht dann gelingt, wenn man es mit Weingeist und Bleiorydhydrat digerirt. — Das reine Phloridzin krystallisirt in farblosen (oder weißgelblichen), feinen, seidenartigen oder langen, platten Nadeln, zuweilen auch in Tafeln, ist von 1,4298 spec. Gewicht, hat keinen Geruch, aber einen bitteren, schwach zusammenziehenden Geschmack und löst sich in 1000 Theilen kaltem, in jedem Verhältniß in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und wenig in Aether; die wässerige Lösung ist nach Boullier bouteillengrün und neutral und wird von Eisenchlorid braunroth und von Chlorkalk gelb gefärbt, von schwefelsaurem Eisenoxyd bräunlich, von Bleiessig weiß und von Chlorwasser gelb gefällt und von anderen Metallsalzen, Leimlösung und Gallusauszug nicht verändert. Das Phloridzin ist im krystallisirten Zustand nach Staß =  $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_{21}$  und merkwürdiger Umänderungen fähig; es enthält nämlich nach Staß 6 Misch. Gew. Krystallwasser, von welchen es bei  $+106^{\circ}$ , wobei es schmilzt, 4 Misch. Gew. verliert, aber an feuchter Luft wieder anzieht, und überhaupt unverändert ist; bis  $+130^{\circ}$  erhitzt wird es wieder fest, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden; wird es höher erhitzt, so schmilzt es wieder bei  $+160^{\circ}$  und das bei  $+180^{\circ}$  geschmolzene und fest gewordene Phloridzin ist dann nur minder löslich und nicht mehr krystallisirbar, hat aber noch alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des bei  $106^{\circ}$  geschmolzenen; bei  $+200^{\circ}$  kommt es ins Kochen, wird dunkelroth und zerlegt sich erst bei  $+350^{\circ}$  vollständig. In der Verbindung mit Bleioryd sind 6 Misch. Gew. Wasser weniger enthalten, als in dem krystallisirten Phloridzin. In Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Drallsäure löst es sich in der Kälte unzerlegt auf, in der Wärme wird es aber durch dieselben, wie das Salicin, in Traubenzucker und eine eigenthümliche weiße, süßlich schmeckende, nicht in kaltem, etwas in heißem Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Holzgeist und concentrirter Essigsäure lösliche und daraus in glänzenden Körnern krystallisirende Substanz verwandelt, welche von Staß dem unter gleichen Umständen aus dem Salicin gebildeten Salicetin analog Phloretin genannt, auch elementarisch untersucht und nach der Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_{10}$  zusammengesetzt gefunden worden ist. — Durch concentrirte Salpetersäure wird das Phloridzin unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoffoxyd in Drallsäure und eine neue, strohfarbene, nicht krystallisirbare, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist und Alkalien lösliche Säure verwandelt, welche Phloretinsäure benannt worden ist und sich auch bei Einwirkung der Salpetersäure auf Phloretin bildet; diese Säure ist

ist wahrscheinlich nach der Formel  $C_{30}H_{12}NO_{15}$ , oder  $C_{22}H_9NO_{12}$  zusammengesetzt. Das Phloridzin absorbirt 10 bis 12% Ammoniakgas und bildet damit eine weiße Verbindung, welche an der Luft und durch Feuchtigkeit gelb, roth und endlich dunkelblau, beim Trocknen aber wieder purpurblau und kupferglänzend wird und sich mit dunkelblauer Farbe in Wasser, mit blutrother in concentrirter Säure löst; die Lösung entläßt beim Erhitzen Ammoniak und ein dunkelrother, harziger Stoff, welcher Phloridzein benannt worden und nach der Formel  $C_{12}H_{29}N_2O_{26}$  zusammengesetzt ist, und mit Ammoniak die blaue Verbindung bildet, fällt nieder. Durch Chlor, Brom und Jod wird das Phloridzin unter Bildung von Wasserstoffsäuren in einen braunen, harzigen, nur in Alkohol löslichen Körper verwandelt.

### Picrochinovinum.

#### Picrochinovin, Chinovabitter.

Allgemeines. Mit diesem Namen bezeichnen wir vor der Hand noch eine von Winkler in der China nova aufgefundenene Substanz, über deren wahre Natur in der neuesten Zeit Streit entstanden ist, indem sie ursprünglich von dem Entdecker als ein eigenthümlicher Bitterstoff, von Buchner d. S. aber als identisch mit dem Emilacin betrachtet wurde, womit auch die von diesem und von Petersen ermittelte Zusammensetzung stimmt. Winkler nahm hierauf seine Untersuchungen über diese Substanz wieder auf und erklärte sie, diesen zu Folge, für eine deutlich sich charakterisirende Säure, die er Chinovabittersäure nennt. Auch Schneidermann, welcher sich ein Jahr später, 1843, mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigte, erkannte ihre saure Natur und es ist wahrscheinlich, daß sie mit der von Pelletier und Caventou entdeckten Chinovafäure, welche Winkler nur bei der Entdeckung seines angeblichen Bitterstoffes, später aber nicht wieder auffinden konnte, identisch ist. — Man erhält diese Substanz nach Winkler auf die Weise, daß man den in Wasser unlöslichen Theil des geistigen Extractes der China nova in Weingeist löst, die Lösung mit Feimlösung fällt und das Filtrat eindampft oder daß man das Pulver der Rinde mit Aether erschöpft, den Auszug verdunstet, den Rückstand in Alkohol aufnimmt, die Lösung mit thierischer Kohle behandelt, das Filtrat mit Ammoniak fällt und den Niederschlag mit Wasser auswäscht und trocknet. Nach Schneidermann wird die China nova mit dünner Kalkmilch kochend ausgezogen, der filtrirte Auszug mit Salzsäure niedergeschlagen und der Niederschlag zu wiederholten Malen in Ammoniak aufgelöst, die Lösung mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat durch Salzsäure gefällt, dann aber zu wiederholten Malen in Weingeist gelöst und daraus durch Wasser abgeschieden, bis er vollkommen weiß ist. Diese Säure stellt nach dem Auswaschen und Trocknen eine gummiähnliche, beim Zerreiben ein blendend weißes Pulver gebende Masse dar, ist ohne Geruch, von intensiv bitterem Geschmack und löst sich fast gar nicht in Wasser, aber leicht bei gelindem Erwärmen in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen sie durch Wasser in weißen Flocken abgeschieden wird; sie löst sich auch, aber nur wenig in Salzsäure; Schneidermann konnte jedoch beim Verdunsten der salzsauren oder geistigen

keine Krystallisation bemerken, wie Buchner angiebt, und erhielt auch beim Verdunsten der geistigen oder ätherischen Lösung im luftleeren Raum nur eine weiße, zersprungene Masse, die selbst dem bewaffneten Auge nicht die geringste Spur von Krystallisation zeigte. Sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, mit den Metalloryden unlösliche Salze. Die Chinovasäure hat nach Schnedermann im gebundenen Zustand die Zusammensetzung  $C_{28}H_{29}O_9$  und enthält im freien Zustand 1 Misch. Gew. Wasser.

### Picrolicheninum.

Picrolichenin, Flechtenbitter.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1851 von Alms in der *Variolaria amara* aufgefunden und auf die Weise abgetrennt, daß er die Flechte mit Alkohol auskochte, den Auszug bis auf  $\frac{1}{4}$  abdestillirte, den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überließ und das ausgeschiedene Picrolichenin durch Waschen mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Alkali und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigte. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, flachen und stumpfen vierseitigen Doppelpyramiden mit rhombischer Basis, ist von 1,176 spec. Gewicht, luftbeständig und geruchlos, hat aber einen intensiv bitteren Geschmack und löst sich nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Schwefelalkohol und ätherischen Oelen und beim Erwärmen auch in fetten Oelen; die heiße wässrige Lösung läßt aber beim Erkalten keine Krystalle fallen und die weingeistige reagirt sauer und wird durch Wasser gefällt. Das Picrolichenin schmilzt etwas über  $+100^\circ$  und erstarrt wieder beim Erkalten, in höherer Temperatur zerlegt es sich ohne Bildung ammoniakalischer Producte und verbrennt an der Luft erhitzt mit heller, rufender, am Rande violetter Flamme; in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure löst es sich ohne Färbung und wird daraus durch Wasser in weißen Flocken gefällt; Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure wirken nicht darauf, selbst letztere nicht beim Erhitzen; von Chlorwasser wird es gelb gefärbt, aber nicht gelöst, von den feuerbeständigen Alkalien aber anfangs mit weinrother, später mit braunrother Farbe gelöst und Säuren schlagen aus diesen Lösungen eine rothbraune, noch bitter schmeckende Substanz nieder. Durch Ammoniakflüchtigkeit wird das Picrolichenin bei Luftabschluß erst harzartig klebrig und löst sich dann zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die bald röthlich und dann safrangelb wird und nach einiger Zeit setzen sich gelbe, stark glänzende, büschelförmig gruppirte, platte Nadeln ab, welche geschmacklos sind, sich leicht in Alkohol und ägenden Alkalien lösen, bei  $+40^\circ$  zu einer intensiv kirschrothen, stark klebenden, harzähnlichen Masse schmelzen und Ammoniak entwickeln. Das Picrolichenin soll nach Alms fieberwidrige Eigenschaften besitzen.

### Picrotoxinum.

Cocculium, Cocculinum, Menispermium, Acidum picrotoxicum; Picrotorin, Cocculin, Menispermium, Koffelkörnerbitter, Picrotorinsäure. Pharm. univ.

Allgemeines. Bereits bei den zu den Alkaloiden wirklich gehörenden Menispermis haben wir das Geschichtliche dieses Stoffes angeführt. In Beziehung auf seine Darstellung ist noch Folgendes anzugeben. Nach Boullay, dem Entdecker des Picrorins, wird es auf die Weise gewonnen, daß man den eingedampften wässerigen Auszug der entschälten Koffelskörner mit Weingeist von 0,827 spec. Gewicht aufnimmt, die filtrirte und durch weiteres Stehen geklärte Flüssigkeit abdestillirt, den Rückstand mit Wasser und Magnesia zur Trockne verdunstet, ihn hierauf mit Alkohol auskocht, die Lösung durch thierische Kohle entfärbt, das Filtrat zur Krystallisation verdunstet und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Ein einfacheres Verfahren ist von Pelletier und Couerbe angegeben worden, nach dem man die ungeschälten und zerstampften Koffelskörner durch kochenden Alkohol auszieht, den eingedampften Auszug in kochendem Wasser aufnimmt und aus dem heißen Filtrat durch Zusatz von etwas Säure und Abkühlung den Picrorin auskrystallisiren lassen soll. Nach Wittstoc soll man die entschälten und zerstampften Koffelskörner erst durch Auspressen vom fetten Del befreien, dann die zerstoßenen Kuchen dreimal mit Alkohol von 0,835 spec. Gewicht ausziehen, den Weingeist aus dem Auszug abdestilliren, den Rückstand in Wasser aufnehmen, das sich noch abscheidende Del entfernen und das Filtrat zur Krystallisation verdunsten. Merck zieht die entschälten Koffelskörner mit Weingeist aus, destillirt diesen aus der Tinktur ab, trennt das unter einer Oelschicht krystallisirte Picrorin von dem Del, preßt jenes noch zwischen Filtrpapier stark aus, löst es in Weingeist, filtrirt die Lösung durch thierische Kohle und verdampft das Filtrat in gelinder Wärme. — Das Picrorin bildet weiße, durchsichtige, vierseitige Säulen oder sternförmig gruppirte Nadeln, ist luftbeständig, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, geruchlos, von unerträglich bitterem Geschmack und ist in 150 Theilen kaltem, in 25 Th. heißem Wasser, in 3 Th. kochendem Alkohol von 0,80 spec. Gewicht und auch in Aether, aber nicht in fetten und flüchtigen Oelen löslich, wird auch leicht von Säuren aufgenommen, ohne damit salzartige Verbindungen zu bilden, löst sich leicht in Alkalien, gibt mit Bleioryd eine lösliche, aber schon durch Kohlensäure zerlegt werdende Verbindung, wird von Salpetersäure in Drallsäure verwandelt, bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine safrangelbe, nach und nach rothgelb werdende Lösung, ist nach Pelletier und Couerbe =  $C_{12}H_8O_3$ , nach Dyperrmann =  $C_{10}H_8O_3$  zusammengesetzt und ist giftig, indem es innerlich genommen Nausch, Schwindel, Convulsionen und selbst den Tod bewirkt.

Mit dem Namen Unterpicrotorinsäure bezeichnen, aber sehr unpassend, Pelletier und Couerbe eine Substanz, welche zurückbleibt, wenn man das weingeistige Extrakt der Koffelskörner hinter einander mit kochendem Wasser, sehr verdünnter Säure und Aether behandelt; durch Auflösen in Alkohol und Abwaschen des eingedampften Rückstandes mit Aether soll sie gereinigt werden und eine ganz dunkelbraune, nicht krystallisirbare, harzige, in Aether unlösliche, in Alkohol und Alkalien lösliche und aus den letzteren durch Säuren als ein braunes Pulver gefällt werdende Masse darstellen, deren Beschreibung und Elementaranalyse, die von den beiden Chemikern angestellt worden ist, aber gar keinen weiteren Werth hat.

## Plumbaginum.

## Plumbagin.

Allgemeines. Wurde von Dulong d'Asfort im Jahr 1828 in der Wurzel von *Plumbago europaea* aufgefunden und aus dem mit Aether erhaltenen, eingedampften Auszug der Wurzel durch kochendes Wasser ausgezogen; das beim Erkalten der Lösung sich abscheidende Plumbagin wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder ätherhaltigem Weingeist gereinigt. Es bildet kleine, oft büschelförmig vereinigte, orangegelbe Nadeln oder Prismen, schlägt sich aus der heißen wässerigen Lösung in Flocken nieder, ist geruchlos, hat einen anfangs süßlich reizenden, hintennach brennend scharfen Geschmack, ist neutral und löst sich kaum in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Plumbagin schmilzt leicht in der Wärme und ist zum Theil in gelben Nadeln flüchtig, wird zum Theil aber und ohne Ammoniakbildung zersezt. Von Alkalien und alkalischen Erden wird die wässerige Lösung des Plumbagins firschröth, von Säuren aber wieder gelb gefärbt; in Ammoniak löst es sich mit rother Farbe; durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird es mit gelber Farbe gelöst und aus den Lösungen schlägt Wasser unverändertes Plumbagin in gelben Flocken nieder. Die wässerige Lösung des Plumbagins wird durch Bleisüßig carmoisinroth gefärbt und die überstehende Flüssigkeit schön roth gefärbt, durch Kupfervitriol röthlich, und durch verdünntes Eisenchlorid schmutzig roth gefärbt und durch Brechweinstein, Bleizucker, salpetersaures Quecksilberorydul und Gallustinctur nicht verändert.

## Polychromium.

Enallochromium, Bicolorinum, Aesculinum; Schillerstoff, Polychrom, Enallochrom, Bicolorin, Aesculin (vielleicht auch das oben beschriebene Frarinin).

Allgemeines. Durch Löseke wurde zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß der heiß bereitete Auszug des Griesholzes (*Lignum nephriticum*), welcher bei durchgehendem Lichte gelb erscheint, die Eigenschaft besitze, im reflectirten Lichte blau zu schimmern, welche Eigenschaft durch Säuren verschwinde, durch Säuren aber wieder zum Vorschein komme. Dieselbe Beobachtung machte später Frischmann an der Abkochung des Brasilienholzes, der Eschenrinde und Korkastanienrinde und Nolde an der des Sandelholzes und des Quassiaholzes, Remler suchte aber zuerst, die diese Eigenschaft bedingende Substanz zu isoliren, was ihm aber nur unvollkommen durch Verdunsten der wässerigen Abkochung der Korkastanienrinde, Verdünnung des Rückstandes mit Wasser und Auswaschen des Niederschlages gelang. Später beschäftigten sich Raab, Martius, St. George, Minor, Dahlström und Kalkbrunner mit der Ermittlung einer vortheilhaften Darstellungsmethode und der Eigenschaften des Schillerstoffes, die genauesten Erfahrungen hierüber haben wir aber Trommsdorff zu verdanken. Nach diesem digerirt man 1 Theil Korkastanienrinde mit 6 Theilen 80procentigem Weingeist bei gelinder Wärme und zuletzt bis zum Sieden gesteigerter Temperatur, filtrirt kochend heiß und behandelt den Rückstand nochmals auf die angegebene Weise mit 3 Th.

Alkohol, preßt dann die Rinde aus und entfernt aus dem Auszug  $\frac{7}{10}$  des Weingeistes durch Destillation, worauf man den wässerigen Rückstand mehrere Wochen lang in einer offenen Schale der Ruhe überläßt, den sich in dieser Zeit abgeschiedenen unreinen Schillerstoff mit kaltem Wasser abwäscht und ihn zu wiederholten Malen in der geringsten Menge kochendem Aetherweingeist löst und die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle jedesmal zwischen Fließpapier auspreßt, bis sie vollkommen weiß sind und ohne Ascherückstand verbrennen. Aus der Mutterlauge wird der Rest an Schillerstoff dadurch gewonnen, daß man sie mit Leimlösung fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit heißem Alkohol auszieht, die Lösung verdunstet und den sich abscheidenden Schillerstoff weiter reinigt. — *Jonas*, welcher die Rinde der Kostastanien im März vor dem Ausbrechen der Knospen am reichsten an Schillerstoff fand, zieht die Rinde mit heißem Wasser aus, verdampft den Auszug, nimmt das Extrakt in 75procentigem Alkohol auf, destillirt den Weingeist aus dem Filtrat ab, löst den Rückstand in der sechsfachen Gewichtsmenge Ammoniak, übersättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, bis das Schillern verschwindet, setzt dann wieder so viel Ammoniak hinzu, daß das Schillern zum Vorschein kommt, entfernt den beim Erwärmen sich vermehrenden Niederschlag, behandelt dann die Flüssigkeit noch ein- oder zweimal auf dieselbe Weise, verdampft  $\frac{1}{2}$  der Lösung, fällt den Gerbstoff durch Leimlösung und filtrirt schnell; die von dem sich hierbei abscheidenden Schillerstoff getrennte Mutterlauge giebt beim Ausziehen mit ammoniakhaltigem Aether noch mehr Schillerstoff. Dieser stellt entweder ein lockeres, weißes, am Papier haftendes Pulver oder beim langsamen Erkalten der geistigen Lösung zusammengehäufte microscopische Nadeln oder (nach *Jonas* bei jahrelangem Stehen der geistigen Lösung) deutliche rhombische Krystalle dar, ist neutral, reagirt aber in seinen Lösungen sauer, ist geruchlos, hat einen bitteren Geschmack und löst sich in 600 Theilen kaltem und in 13 Theilen kochendem Wasser, in 24 Theilen kochendem Alkohol und sehr wenig in wasserfreiem Aether; die kochend bereitete wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer lockeren krystallinischen Masse, die weingeistige läßt ein weißes Pulver fallen; die verdünnte wässrige Lösung erscheint bei durchfallendem Licht farblos, bei reflectirtem aber blau und zeigt diese Eigenschaft noch in einer Lösung von 1 Theil Schillerstoff in  $1\frac{1}{2}$  Millionen Th. Wasser, besonders in Brunnenwasser; durch Säuren verschwindet diese Schillerung, Alkalien bringen sie aber stärker wieder hervor unter Gelbfärbung der Lösung; auch die weingeistige und ätherische Lösung schillert, jedoch schwächer, mehr bei Verdünnung mit Wasser; Chlor vernichtet ebenfalls das Schillern unter rother und dunkelgelber Färbung der Lösung, die bei Zusatz von Kalk- oder Baritwasser noch dunkler, aber auch wieder schillernd wird. Der Schillerstoff schmilzt in der Wärme und wird zerlegt; er besteht nach *Trommsdorff* aus 52,45 Kohlenstoff, 4,88 Wasserstoff und 42,67 Sauerstoff, was der Formel  $C_{16}H_9O_{10}$  entspricht.

### Populinum.

Populin. Pharm. univ.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde vom *Braconnot* in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* neben Salicin aufgefunden.

den und auf die Weise abgetrieben, daß er die Rinde dieses Baumes mit Wasser erschöpfte, den Auszug eindampfte, den Rückstand in Alkohol aufnahm, die geistige Lösung mit Magnesia behandelte, die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit eindampfte, den Rückstand in Wasser aufnahm, die Lösung mit Bleiessig fällte, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit vom überschüssigen Blei befreite und das Filtrat der Krystallisation überließ, wobei sich Salicin abscheidet, die saure Mutterlage aber mit kohlensaurem Kali sättigte, das niedergeschlagene Populin auspresste und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigte. In reichlicherer Menge erhält man es aus den Blättern, wenn man deren helle Abkochung mit Bleiessig in der Wärme fällt, dann heiß filtrirt und das Filtrat erkalten läßt, wobei das Populin auskrystallisirt und durch Lösen in Wasser, Behandeln der Lösung mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates zur Krystallisation gereinigt wird. — Es bildet blendend weiße, sehr zarte, seidenartige Nadeln, hat einen reizend süßlichen, dem Süßholz ähnlichen Geschmack und löst sich in 2000 Theilen kaltem und 70 Theilen kochendem Wasser, weit leichter in kochendem Alkohol und auch in Säuren, aus welchen es durch Wasser niedergeschlagen wird; seine wässerige Lösung wird nicht von Chlor, Jod und Brom verändert und nicht von Metallsalzen und Gallustinctur gefällt, verhält sich also in dieser Beziehung wie das Salicin und wird auch wie dieses durch Schwefelsäure roth gefärbt. Es schmilzt in der Hitze, verliert dabei nach de Konink nahe 5, 5% Krystallwasser, und ist in höherer Temperatur unter Verbreitung eines aromatischen Geruches verbrennlich. Das Populin soll fieberwidrige Wirkungen haben und verdient die Berücksichtigung der Aerzte.

### Primulinum.

#### Primulin.

Allgemeines. Wurde von Hünefeldt in der Wurzel von *Primula veris* aufgefunden und auf die Weise isolirt, daß er dieselbe mit Wasser auszog, den eingedampften Auszug mit Alkohol von 90% erschöpfte, die geistige Lösung langsam verdunstete, die Ausscheidung körnig-krystallinischer Theile durch Zusatz von etwas Aether beförderte, diesen krystallinischen Absatz zwischen Fliesspapier auspresste, dann in Alkohol löste, die heiße Lösung mit Bleiessig fällte, und die vom Niederschlag abfiltrirte und vom Bleiüberschuß befreite Flüssigkeit zur Krystallisation beförderte, wobei das Primulin in fast undurchsichtigen, farb-, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und Weingeist leicht, in absolutem Alkohol und Aether nicht löslicher Nadeln auskrystallisirt, deren wässerige Lösung durch kein Metallsalz gefällt wird und die sich in der Hitze unter Schmelzung, aber ohne Bildung von Ammoniak zersehen. Wird die von dem auskrystallisirten Primulin befreite Mutterlauge weiter eingedampft, so erhält man nach Hünefeldt einen scharf und seifenartig riechenden, kratzend schmeckenden, mit Wasser schäumenden Stoff, welcher dem Senegin ähnlich ist und sich von diesem nur dadurch unterscheidet, daß die Lösung dieses Stoffes, welcher von dem Entdecker Primelkraststoff benannt worden ist, durch Gallustinctur gefällt wird.



## Quassinum.

Quassitum; Quassiin, Quassit, Quassiabitter, Pharm  
univ.

Allgemeines. Der Bitterstoff des Quassiaholzes ist im unreinen Zustand schon lange bekannt und wurde von Pfaff wegen seiner Indifferenz gegen Leimlösung und die Metallsalze schwach reagirender bitterer Extraktivstoff im Gegensatz zu dem durch die genannten Reagentien fällbaren und deshalb stark reagirender bitterer Extraktivstoff bezeichneten Casparin genannt. Die Bemühungen Keller's, in dem Quassiasalz ein Alkaloid aufzufinden, sind ohne Erfolg angestellt worden, oder vielmehr die erhaltenen Resultate gewähren keine Entscheidung. Fast rein stellte Winkler das Quassiabitter auf die Weise dar, daß er das gepulverte Holz mit 80procentigem Alkohol auszog, den Auszug eindampfte und den Rückstand so lange mit kleinen Mengen absolutem Alkohol behandelte, bis dieser nichts Bitteres mehr aufnahm, dann die filtrirten Lösungen im Wasserbad verdunstete, den Rückstand in Wasser aufnahm, die wässerige Lösung mit thierischer Kohle behandelte und das Filtrat zur Krystallisation verdunstete, wobei er fast farblose, mattglänzende Säulen erhielt, welche sich in Wasser und noch leichter in Weingeist, aber fast gar nicht in Aether lösten und in ihrer wässerigen Lösung durch Gerbstoff und Quecksilberchlorid gefällt wurden; sie färbten Sulfoinapisin gelb, weshalb sie Winkler für ein Alkaloid hielt. Der reine Bitterstoff ist aber erst durch Wiggers genau bekannt und auch elementarisch untersucht worden; dieser extrahirt das Quassiaholz durch kochendes Wasser, verdampft die Abkochung bis auf  $\frac{1}{4}$  des in Arbeit genommenen Holzes, versetzt den concentrirten Auszug nach dem Erkalten mit Kalhydrat, läßt das Ganze 24 Stunden stehen, filtrirt dann die Flüssigkeit von dem abgetrennten Pectin und anderen Stoffen ab, verdampft das Filtrat fast bis zur Trockene, zieht den Rückstand mit Alkohol von 80 bis 90% aus, dampft die filtrirte Lösung ein, löst den hellgelben krystallinischen, aus Quassiin, Farbstoff, Salpeter und Kochsalz bestehenden Rückstand in der geringsten Menge absolutem Alkohol, fällt die Lösung mit Aether, verdampft das Filtrat wieder und wiederholt diese Behandlung mit Alkohol und Aether so oft, bis endlich das Quassiin ganz farblos ist; zuletzt gießt man die ätherhaltige Lösung auf etwas Wasser und überläßt das Ganze der freiwilligen Verdunstung, wobei der reine Bitterstoff in kleinen, weißen, undurchsichtigen und wenig glänzenden Prismen krystallisirt. Das so dargestellte Quassiin ist luftbeständig, neutral, entwickelt auf der Zunge nur nach und nach, aber zuletzt einen höchst intensiven bitteren Geschmack, ist geruchlos und löst sich in 220 Theilen kaltem, etwas mehr in salzhaltigem oder organische Stoffe enthaltendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, besonders in absolutem, und wenig in Aether; die wässerige Lösung wird nur von Gerbsäure weiß gefällt, aber nicht durch Chlor, Jod, Quecksilberchlorid, Eisen- und Bleisalze verändert. Es schmilzt beim Erhitzen wie ein Harz, verliert dabei  $1\frac{1}{2}$ % hygroskopisches Wasser und bildet nach dem Erkalten eine durchsichtige, etwas gelbliche, spröde Masse; in höherer Temperatur wird es dünnflüssiger, färbt sich braun und verkohlt ohne Entwicklung ammoniakalischer Producte; an offener Luft erhitzt brennt es mit Flamme; von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht

wird es ohne Färbung gelöst und von letzterer in der Wärme in Oxalsäure verwandelt, von ersterer zerstört. Die Lösungen des Quassins in Alkohol oder Aether geben selbst beim freiwilligen Verdunsten nur amorphes Quassin als einen durchsichtigen Firnis, der zwar beim Uebergießen mit Wasser weiß und undurchsichtig, aber nicht krystallinisch wird. — Das Wiggers'sche Quassin unterscheidet sich so sehr von dem Winkler'schen, daß beide wohl ganz verschiedene Stoffe sein können; beide Präparate verdienen auf ihre medicinische Wirkungen geprüft zu werden. Das von Wiggers dargestellte Quassin fand derselbe Chemiker aus 66,77 Kohlenstoff, 6,91 Wasserstoff und 26,32 Sauerstoff zusammengesetzt, woraus Liebig die Formel  $C_{20}H_{12}O_6$  berechnet. Ueber den Bitterstoff der Wurzelrinde von Quassin Simaruba vergl. m. d. Art. Sinarubin.

### Quercinum.

#### Quercin, Eichenrindenbitter.

Allgemeines. Früheren, mit der Eichenrinde angestellten Untersuchungen zu Folge, glaubte Gerber einen dem Salicin ähnlichen, in Wasser und Weingeist löslichen, in Aether unlöslichen Stoff aufgefunden zu haben, den er im Jahr 1842 wiederum untersuchte und ihn hinreichend vom Salicin verschieden fand. Er stellt diesen neuen Bitterstoff auf zweierlei Weise dar, nämlich entweder wird die Eichenrinde mit Wasser, dem  $\frac{1}{100}$  Schwefelsäure zugesetzt worden ist, ausgekocht, die Abkochung mit Kalkmilch gesättigt, dann mit kohlensaurem Kali vermischt, so lange noch ein aus kohlensaurer Kalkerde und Magnesia bestehender Niederschlag gebildet wird, das Filtrat bis zur dünnen Extractconsistenz verdunstet, dann 80procentiger Weingeist zugesetzt, wiederum der Weingeist abdestillirt und der wässerige Rückstand einige Tage ruhig hingestellt, wobei sich gelbe Krystalle ausscheiden, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Oder es wird die Eichenrinde mit Kalkmilch ausgekocht, die abgekühlte Abkochung mit etwas kohlensaurem Kalk vermischt, filtrirt, und das Filtrat eingedampft, der abgetriebene Kalk aber erst mit Alkohol von 80% ausgezogen und diese Lösung auf das eingedampfte Filtrat gegossen, nach der Lösung abgegossen, eingedampft, die concentrirte Flüssigkeit einige Zeit mit thierischer Kohle digerirt und das Filtrat eingedampft und der Krystallisation überlassen. Das Quercin bildet kleine, weiße, Krystalle, ist neutral, hat keinen Geruch und einen sehr bitteren Geschmack und löst sich in 14 Theilen kaltem und noch mehr in heißem Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol, Aether und Terpenthinöl, aber in concentrirter Phosphorsäure, und Essigsäure, ohne mit ihnen krystallisirbare Verbindungen zu geben, weniger in den schwachen vegetabilischen Säuren und in Alkalien, denn diese fällen zum Theil die wässerige Lösung, welche durch kohlensaures Kali, Galläpfeltinctur, Leimlösung, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid und neutrales essigsaures Blei nicht verändert und von basisch essigsaurem Bleioxyd nur zum Theil gefällt wird. Das Quercin wird beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure anfangs nicht verändert, dann gelblich, später orangegeß und zuletzt, bei größeren Mengen von Schwefelsäure und längerer Einwirkung bräunlich gefärbt; die wasserhelle schwefelsaure Lösung bleibt beim Verdünnen mit

Wasser hell und auch beim Sättigen mit Barit farblos, beim Verdunsten der hellen Flüssigkeit erhält man aber ein etwas verändertes Quercin, indem es nun schwieriger in Wasser und leichter in wässrigem Weingeist löslich ist; die bräunliche schwefelsaure Lösung läßt beim Verdünnen mit Wasser ein bräunlich gelbes, in heißem Wasser wenig, in Alkohol etwas mehr und in Aether und Terpenthinöl gar nicht lösliches Pulver fallen. In concentrirter Salpetersäure löst sich das Quercin ohne Färbung, beim Erhitzen mit rothgelber Farbe und bei lang andauernder Einwirkung der Säure scheiden sich gelbe Flocken ab; bleibt die Salpetersäure lange über den Krystallen stehen, so färben sich diese gelb und scheinen saure Eigenschaften anzunehmen, da die Lösung derselben in Wasser beim Zutropfen von Alkali nicht sogleich alkalisch reagirt, ohne jedoch sauer zu reagiren.

Ueber Rhein oder Rhabarberbitter vergl. man Rheimum bei den Farbstoffen.

### Rutinum.

#### Rutin.

Allgemeines. Das Rutin wurde von Weis im Jahr 1842 in der *Ruta graveolens* entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß er die zerschnittenen Blätter dieser Pflanze mit kochendem Essig übergoss,  $\frac{1}{2}$  Stunde damit heiß digerirte und den heißausgepressten und filtrirten Auszug einige Tage der Ruhe überließ; gleich anfangs scheidet sich unreines Rutin ab, dessen Menge sich nach einigen Tagen vermehrt; es wurde anfangs mit etwas alkalischem, später mit reinem Wasser abgewaschen, dann getrocknet, mit Aether ausgekocht, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung bei gelindem Feuer eingedampft und der Krystallisation überlassen. Auch kann man die Rautenblätter mit absolutem Weingeist ausziehen, den Auszug verdampfen und den Rückstand mit Aether behandeln, so lange dieser etwas löst, worauf jener in kochendem Alkohol gelöst zur Krystallisation befördert wird. Das Rutin bildet ein gelbes Pulver oder warzenartige Krystallisationen, reagirt deutlich sauer und löst sich in 240 Theilen kaltem und 120 Theilen kochendem Wasser, nur wenig in kaltem und in 80 Theilen kochendem Alkohol von 76%, nicht in Aether, Schwefelalkohol, Mandelöl und Copairbalsam und nur wenig in Lavendelöl; die wässrige oder weingeistige Lösung wird durch essigsaures Blei gelb, durch basisch essigsaures Blei hellorange, durch Zinnchlorür gelb, durch schwefelsaures Kupfer grün, durch Eisenchlorür dunkelgrün, durch Eisenchlorid schwarzgrün, durch Antimon- und Wismuthsalze gelblich, durch Goldchlorid anfangs purpurfarben, später braun unter Reduction von Gold und durch salpetersaures Silberoxyd schwarzgrün niedergeschlagen. Von Mineralsäuren wird das Rutin farbig aufgelöst, nämlich von Schwefelsäure und Salzsäure braunroth, von Phosphorsäure gelblich, von Bor säure und arseniger Säure gelb und von Salpetersäure pomeranzfarbig, beim Erhitzen aber wieder farblos und diese Säure bewirkt selbst beim Abdestilliren keine Veränderung des Rutins; die Pflanzensäuren, wie Essigsäure, Weinsäure, Drallsäure und Benzoesäure lösen es ebenfalls mit schwacher Färbung. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen schmilzt das Rutin mit gelber Farbe, sublimirt theilweise in gelben Dämpfen, wird braun, bläht sich auf, riecht nach verbranntem Zucker, entwickelt ammoniakfreie Verkohlungsprodukte und hinterläßt eine leicht verbrennliche Kohle. Durch Jod wird das

Rutin nicht verändert, durch Chlor aber aus seinen Lösungen niederschlagen; mit den Alkalien und alkalischen Erden giebt es sehr lösliche und krystallisirbare gelb färbende Verbindungen und mit Thonerde einen sehr schönen Lack.

### Salicinum.

Salicina, Salicin, Weidenbitter. Pharm. badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Gewöhnlich wird die Entdeckung des Salicins Leroux zugeschrieben, was aber nur insofern richtig ist, daß er dasselbe zuerst rein dargestellt hat, während Buchner es nicht allein schon früher aufgefunden, sondern auch in krystallisirtem Zustand dargestellt hatte. Es war von beiden Chemikern aus der Rinde der *Salix Helix* L., jedoch auch bald von verschiedenen Chemikern in der Rinde und den Blättern, mitunter auch in den weiblichen Blüten der meisten Weidenarten aufgefunden worden und obschon es nach Braconnot's Untersuchungen in einer ziemlichen Anzahl derselben nicht enthalten sein soll, so sprechen hiergegen die Beobachtungen Dahlström's, welcher es in allen in Schweden vorkommenden Weidenarten, ohne Ausnahme, auffand und anderweite Erfahrungen, nach denen der Gehalt an Salicin von dem Alter, Standort u. s. w. abhängt. Braconnot wies das Salicin auch in mehreren Pappelarten, zunächst in *Populus tremula*, aber auch in einigen anderen Pflanzengattungen nach. Mit der Ermittlung seiner Eigenschaften beschäftigten sich viele Chemiker, insbesondere aber haben wir die wichtigsten derselben den Untersuchungen Piria's, welcher in der neuesten Zeit noch außerdem nachwies, daß es eine Verbindung eines neuen Stoffes, den er Saligen nennt, und Traubenzucker sei, welche durch die Einwirkung von Synaptase getrennt werden könne. Auch mit der Ermittlung seiner elementaren Zusammensetzung haben sich viele Chemiker beschäftigt, nämlich zuerst Jules Gay-Lussac und Pelouze, dann Piria, Erdmann und Marchand, Laurent und zuletzt Gerhardt, welche in Beziehung auf quantitative Verhältnisse fast ganz gleiche Resultate erhielten, aber unter einander abweichende Formeln aus denselben berechneten.

Darstellung. Man hat bei der Gewinnung des Salicins besonders darauf zu sehen, daß man reichhaltige Rinden bearbeitet, was daran erkannt wird, daß solche Rinden beim Verköpfeln mit concentrirter Schwefelsäure eine röthliche Farbe annehmen, während bei ärmeren oder ganz gehaltlosen Rinden diese Erscheinung schwächer oder gar nicht eintritt; die Rinden von *Salix helix*, *entandra* und *praecox*, so wie *Populus alba* und *tremula* scheinen das meiste Salicin zu enthalten, nämlich auf 16 Unzen 160 — 300 Gran. In Beziehung auf die Art und Weise, wie die Weidenrinden bearbeitet werden sollen, kann man die Darstellungsmethoden in drei Klassen eintheilen, nämlich durch Ausziehen mit alkalihaltigem Wasser, mit schwefelsäurehaltigem Wasser und mit reinem Wasser.

Nach Leroux wird die Weidenrinde mit einer schwachen Lösung von kohlen-saurem Kali ausgezogen, die Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt, das Filtrat vom überschüssig zugesetzten Blei durch Schwefelsäure (oder besser durch Schwefelwasserstoffgas) befreit, die vom Blei getrennte Flüssigkeit mit

Schwefelsäure gesättigt, dann mit thierischer Kohle behandelt, kochend heiß abfiltrirt und der Krystallisation überlassen. Nach Erdmann wird die Weidenrinde mit Kalkmilch 3- bis 4mal macerirt und gekocht, der gesammte Auszug filtrirt, das Filtrat concentrirt, dann mit thierischer Kohle vollkommen eingekocht, der pulverisirte Auszug mit kochendem Alkohol ausgezogen und die filtrirte Lösung der Krystallisation überlassen. Nees v. Esenbeck schlug vor, in einer Realschen Presse auf eine Lage Kohlenpulver ein Gemenge von Weidenrinde und Kalkmilch zu bringen, mit Weingeist von 80 % auszuziehen, den Weingeist durch Wasser zu verdrängen und den geistigen Auszug zur Krystallisation zu verdampfen. Tyson und Fischer zogen die Weidenrinde ebenfalls mit kalkhaltigem Wasser aus, Herberger bemerkte aber hierbei, daß nur eine wiederholte Behandlung der Rinde mit Kalkwasser alles Salicin entziehen könne. — Schwefelsaures Wasser haben nur Buchner und Fischhausen zur Extraktion des Salicins vorgeschlagen, die darauf basirenden Methoden sind aber nicht ihrem Zweck entsprechend und führen zu leicht einen Verlust an Salicin herbei.

Das zweckmäßigste Verfahren ist dasjenige, wobei man das Salicin mit reinem Wasser aus der Rinde auszieht und nach einer der folgenden Angaben reinigt und isolirt. Buchner schüttelte die Rindenabkochung anhaltend mit Kalkmilch, dampfte die filtrirte Flüssigkeit ein und zog aus dem Rückstand das Salicin durch Alkohol. Die Pharm. univ. hat diese Vorschrift mit der Verbesserung aufgenommen, daß sie das auskrystallisirte Salicin nochmals in Alkohol zu lösen und die Lösung mit thierischer Kohle zu behandeln vorschreibt. — Duflos digerirte die noch heiße Abkochung 24 Stunden lang mit frisch geschlämmter Bleiglätte, verdampfte das Filtrat zur Syrupsdicke und behandelte das nach einiger Zeit auskrystallisirte und von der Mutterlauge geschiedene Salicin mehrmals mit Bleiglätte und Wasser. Merck änderte dieses Verfahren dahin ab, daß er die Abkochung erst concentrirte, dann mit Bleioryd so lange kochte, bis die Flüssigkeit fast farblos war, das Filtrat von dem aufgelösten Blei durch Schwefelsäure und die letzten Antheile desselben durch Schwefelbarium befreite und durch Verdunsten zur Krystallisation das Salicin abschied, welches durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisation gereinigt wird; dieses Verfahren ist auch von der Pharm. badens. aufgenommen worden. — Braconnot befolgt entweder das beim Populin angegebene Verfahren, welches aber zu kostspielig ist oder fällt die Abkochung sogleich durch Bleießig, entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz, kocht den in Wasser löslichen Theil mit thierischer Kohle, filtrirt kochend heiß und reinigt die Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. Wiedemann klärt erst, wie es Buchner nach seinem ersten Verfahren that, die Abkochung mit Eiweiß, fällt dann durch Bleießig, entfernt das überflüssige Blei durch Schwefelsäure und verfährt sonst wie nach dem zuletzt angegebenen Braconnot'schen Verfahren. Merck fand auch, daß aus der Abkochung frischer salicinreicher Weidenrinde schon beim vorsichtigen Verdunsten ziemlich reines Salicin erhalten werde. Zur quantitativen Bestimmung des Salicins eignet sich vorzüglich nachstehende, von Herberger angegebene Methode. Die Abkochung der vollkommen erschöpften Rinde oder Blätter wird mit Eiweiß gekocht, nach dem Klären und Filtriren mit Bleießig gefällt, das nöthigen Falles ver-

dünnte Filtrat mit Kohlensäuregas behandelt und bis zum Kochen erhitzt, dann von dem abgetrennten kohlensauren Blei abgegossen oder abfiltrirt, die helle Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdunstet, das sich etwa in büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidende Populin durch Filtriren und Auspressen getrennt, die Flüssigkeit nochmals mit Kohlensäure behandelt, das Filtrat eingedampft und zur Krystallisation verdampft; ist die Abkochung sehr gummös, so läßt sich aus der Mutterlauge der Rest an Salicin durch Alkohol ausziehen und dieses ist vollkommen frei von Blei, wenn man es gehörig ausgepreßt und öfters umkrystallisirt hat.

Auf gleiche Weise kann sowohl aus der Pappel- und Espenrinde, als auch aus deren und den Weidenblättern das Salicin gewonnen werden, die Reinigung des aus den Blättern gewonnenen ist aber schwieriger.

Erklärung. Die Behandlung der Abkochungen mit Bleioryd (oder anderen Dryden) bezweckt die Entfernung des Gummis, Gerbstoffes und anderer extractiven, die Krystallisation des Salicins hindernden Stoffe, wobei sich aber Salicinbleioryd bildet, welches jedoch sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch Schwefelbarium oder Schwefelwasserstoff zerlegt und durch das gebildete Schwefelblei das Salicin zugleich entfärbt wird.

Eigenschaften. Das reine Salicin krystallisirt in weißen, durchsichtigen, seidenglänzenden, sehr zerbrechlichen, vierseitig prismatischen Nadeln oder rechteckigen Blättchen, ist luftbeständig und neutral, hat keinen Geruch, aber einen sehr bitteren, der Weidenrinde ähnlichen Geschmack und löst sich in 17,8 Theilen kaltem und in jedem Verhältniß in heißem Wasser, noch leichter in Alkohol, aber gar nicht in Aether, ätherischen und fetten Oelen; auch verdünnte Säuren befördern die Löslichkeit des Salicins, ohne sich damit zu verbinden, denn es krystallisirt beim Verdampfen vollkommen rein wieder aus; ebenso löst es sich in Alkalien, kann aber beim Verdampfen dieser Lösungen nicht krystallinisch erhalten werden. Die wässerige Lösung des Salicins wird durch kein Reagens gefällt; bloß Bleiessig bewirkt unter Mithülfe von Ammoniak einen weißen Niederschlag. Die Resultate, welche bei der Zerlegung des Salicins erhalten worden, sind folgende:

Gay-Lussac u. Pelouze 55,5 C, 6,4 H, 38,1 O =  $C_8H_5O_4$  u.  $C_8H_5O_4$ .

Erdmann u. Marchand 54,88 „ 6,34 „ 38,76 „

Piria 55,0 „ 6,1 „ 38,9 „ =  $C_{21}H_{12}O_9 + 2HO$ .

Liebig für die Piria'schen Resultate =  $C_{12}H_{29}O_{22}$ .

Marchand 54,72 C, 6,19 H, 39,09 O =  $C_{28}H_{19}O_{15}$ .

Gerhardt 55,26 „ 6,51 „ 38,23 „ =  $C_{21}H_{12}O_9 + 2HO$ .

Das Salicin verliert bei + 100° nichts am Gewicht, schmilzt bei + 120°, wird in stärkerer Hitze gelb und harzähnlich und zerlegt sich endlich unter Entwicklung von Dämpfen, welche an der Luft mit heller Flamme brennen und nach Gerhardt salicylige Säure enthalten, und mit Zurücklassung leicht verbrennlicher Kohle; durch Chlor wird es nach Piria durch Umtausch zweier Äquivalente Wasserstoff in einen krystallinischen gelben Körper verwandelt; Brom färbt nach Blengini die wässerige Salicininlösung roth und giebt beim Verdampfen unter Entwicklung von Bromwasserstoff eine krystallinische rothe, der Chlorverbindung ähnliche Substanz; Jodtinktur soll nach Blengini nur lösend auf das Salicin wirken und beim Verdunsten anscheinend reines, farbloses Salicin geben. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin mit rother Farbe gelöst;

die Lösung zieht aus der Luft Wasser an und läßt, oder auch bei Verdünnung mit Wasser, ein rothbraunes, trocken schwarzbraunes, geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches, durch Säuren schön blutroth und durch Alkalien dunkelviolett werdendes Pulver fallen, welches sich nach Braconnot auch aus dem Populin bildet und er Rutilin genannt hat. Durch Salpetersäure wird das Salicin (auch das Rutilin) in viel Kohlenstoffsäure und wenig Drallsäure verwandelt. Durch längere Einwirkung von Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure in der Siedhize wird das Salicin in Traubenzucker und in einen harzigen Körper verwandelt, welcher weiß, geschmacklos, unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Alkalien ist, daraus durch Wasser oder Säuren wieder gefällt wird und von Piria, dem Entdecker, Saliretin benannt und auch elementarisch zerlegt worden ist. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure zerfällt das Salicin in Kohlenensäure und eine sehr große Menge Ameisensäure, beim Erhitzen mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure aber in Kohlenensäure, Ameisensäure und eine flüchtige, ölige, saure Substanz, welche von Piria, dem Entdecker, Salicylwasserstoff genannt und von Dumas identisch mit dem Oele der Spiraea ulmaria erklärt worden ist und dort beschrieben wird. Beim Kochen mit Bleihyperoxyd wird das Salicin zum Theil in Ameisensäure und Rutilin verwandelt, zum Theil verbindet es sich aber mit dem gebildeten Bleioxyd zu Salicinbleioxyd (Stenhouse). Wird in einen Ueberschuß von schmelzendem Kali in kleinen Portionen Salicin eingetragen, so bildet sich die von Piria entdeckte Salicylsäure, welche im wasserfreien d. h. im gebundenen Zustand nach der Formel  $C_{11}H_6O_4$  zusammengesetzt ist. Wird Salicin mit Aeskfalk vermengt der Destillation unterworfen, so geht eine ölige, im reinen Zustand farblose Flüssigkeit über, welche von Stenhouse isomerisch mit dem Kreosot gefunden und Salicon genannt wurde, nach Gerhardt aber identisch mit dem von Laurent in dem Leuchtgase entdeckten Oele, dem Phenylhydrat ist. Behandelt man das Salicin einige Zeit mit Synaptase und dann das Gemenge mit Aether, so ist nach Piria in dem wässrigen Theil Traubenzucker, in dem ätherischen Theil aber ein eigenthümlicher Körper enthalten, welcher beim freiwilligen Verdunsten des Aether in großen perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirt, durch Schwefelsäure geröthet, von verdünnter Säure aber in der Hize in Salicetin und durch Salpetersäure in Salicylwasserstoff und Kohlenstoffsäure verwandelt wird und durch Eisenorydsalze indigoblau gefärbt wird. Piria nennt diesen Stoff, als den Erzeuger des Salicins, Saligenin.

**Prüfung.** Das zum medicinischen Gebrauch bestimmte Salicin darf sich nicht in Aether lösen und in seiner wässrigen Lösung weder durch Gallustinctur, noch durch irgend ein Metallsalz gefällt werden. Die Gegenwart des Populins erkennt man an dessen schwerer Löslichkeit in kaltem Wasser (wovon es 2000 Theile erfordert) und an dem eigenthümlichen der Süßholzwurzel ähnlichen Geschmack.

**Anwendung.** Das Salicin wirkt tonisch und fieberwidrig und wurde zuerst von Miguel gegen Wechselfieber und von Blom gegen chronische Diarrhöe, Schleimchwindsucht, als Stärkungsmittel nach Schleim- und Wurmfiebern und gegen Nerven- und Zehrfieber mit kolliquativen Ausleerungen angewendet. Im Anfang zog man es sogar dem Chinin in Wechselfiebern vor, weil es die Verdauungsorgane nicht so

belästige und keine Kopfcongestionen verursache, man scheint jedoch in neuerer Zeit seine Wirkungen sehr zu bezweifeln und wendet es nur noch selten an.

### Santoninum.

Cinum, Santonina; Santonin, Cinin, Wurmsamenbitter.  
Pharm. badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Die unter dem Namen Wurmsamen u. s. w. (s. Bd. 1, 477) officinellen Blumenspißen verschiedener Artemisia-Arten wurden zuerst von Trommsdorff und später von Wackenroder genau untersucht und von Beiden in denselben ein Bitterstoff aufgefunden, den sie jedoch nur sehr unrein darstellten. Kahler und Alms entdeckten fast gleichzeitig beim Verdampfen des ätherischen Auszuges des Wurmsamens eine krystallisirbare Substanz, welche Oberdörffer ebenfalls darstellte und Santonin benannte. Diese drei Chemiker kannten das Santonin aber nur als eine gelbe, krystallisirte Substanz; erst Merck lehrte es farblos darstellen und Trommsdorff d. J. ermittelte nicht nur das beste Verfahren zu seiner Darstellung, sondern auch viele seiner Eigenschaften und zeigte, daß es sich mehr den Säuren anschliese, womit auch Ettling's Angabe, daß die weingeistige Lösung des Santonins sauer reagire, übereinstimmt. Elementarisch wurde das Santonin von Ettling, Laubenheimer, Trommsdorff und Liebig untersucht und durch Alle fast gleiche Resultate erhalten.

Darstellung. Das beste Verfahren zur Darstellung des reinen Santonins ist von Trommsdorff angegeben und dieses auch von der Pharm. badens. und univ. aufgenommen worden. Man vermengt nämlich 4 Theile gepulverten Wurmsamen mit  $1\frac{1}{2}$  Theilen trockenem Kalkhydrat, behandelt das Gemenge dreimal oder so lange, bis es gehörig erschöpft ist, mit 16 bis 20 Theilen Weingeist von 0,93 bis 0,94 spec. Gewicht in der Digestionswärme, destillirt die filtrirten Auszüge bis auf  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{4}$  vom Weingeist ab, verdampft den Rückstand noch zur Hälfte, versetzt ihn noch warm mit überschüssiger Essigsäure, läßt ihn erkalten, trennt die Mutterlauge von dem braunen harzigen Körper und dem fedrigen Krystalle, dampft sie nochmals ein, löst dann den ganzen abgetrennten Theil zu wiederholten Malen in der geringsten Menge heißem Alkohol, sammelt das zuletzt krystallisirende reinere Santonin auf einem Filter, wäscht es mit kleinen Mengen Alkohol bis zur Farblosigkeit ab, löst es dann in 8 bis 10 Theilen 80procentigem kochendem Alkohol, digerirt die Lösung mit thierischer Kohle und filtrirt kochend heiß; aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das reine Santonin aus. Aus den Mutterlaugen und Waschlösungen erhält man den Rückhalt von Santonin durch Verdampfen zur Trockene, Lösen in Kali, Verdünnen der Lösung mit Wasser, Vermischen mit überschüssiger Essigsäure, wobei das Harz gefällt wird, und Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit zur Krystallisation. — Eine ungenau beschriebene Methode ist im Jahr 1845 von Calloud angegeben worden: man soll 30 Millegramme Wurmsamen in einem großen Kessel mit hinreichendem Wasser übergießen und hiermit bis zum Sieden erhitzen, dann durch Kalkmilch den Farbstoff fällen und zugleich das Santonin sättigen, die Flüssigkeit abgießen, den Rückstand auspressen und nochmals auf gleiche Weise behandeln, die beiden



Abkochungen der Klärung überlassen, die helle Flüssigkeit bis zum gehörigen Grade eindampfen, sie wiederum der Klärung überlassen und coliren, dann weiter eindampfen und in einer irdnen Schüssel mit einem kleinen Ueberschuß von Salzsäure sättigen, das nach 24stündiger Ruhe abgesehiedene Santonin mit schwachem Weingeist auswaschen und auspressen, in kochendem Alkohol auflösen, die Lösung mit thierischer Kohle digeriren und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Aus der Mutterlauge erhält man durch Concentriren und, nöthigen Falles, etwas Abstumpfen der Säure mit Kalkmilch noch eine Portion Santonin.

**Erklärung.** Das Santonin ist, wie schon oben erwähnt, saurer Natur und bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Verbindungen, die aber durch Säuren, wie Essigsäure oder Salzsäure wieder zersezt werden und das Santonin schlägt sich wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser nieder. Da es auch in kaltem Weingeist nicht sehr löslich ist, so kann es durch Behandeln mit diesem von dem beigemengtem Harz befreit werden. Die thierische Kohle entzieht seiner Lösung die färbenden Theile.

**Eigenschaften.** Das reine Santonin krystallisirt sowohl in platten, sechsseitigen, abgestumpften Prismen oder in federförmig und strahlig gruppirten Nadeln, welche Doppelpyramiden mit rhombischer Basis sind, als auch in Tafeln und Blättern, ist perlmutter- bis seidenglänzend, wird durch den Einfluß des Lichtes gelb (auch in seinen Lösungen), wobei die Krystalle mit Heftigkeit zerspringen (weßhalb sowohl der Krystallisations- als auch der Aufbewahrungsort ein gegen das Licht geschützter sein muß), ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack, entwickelt aber nach oder bei längerem Rauen einen etwas bitterlichen Geschmack, ist von 1,247 spec. Gewicht und löst sich in 4000 — 5000 Theilen kaltem und in 250 Theilen kochendem Wasser, in 10 Theilen kochendem und 280 Theilen kaltem Weingeist von 0,928 spec. Gewicht, in 45 Theilen kaltem und 2,7 Theilen kochendem Alkohol von 0,848 spec. Gewicht, in 75 Theilen kaltem und 42 Theilen kochendem Aether und auch in ätherischen und fetten Oelen; die heiß bereitete wässrige Lösung ist nach Ettling sauer, nach Trommsdorff neutral und hat einen sehr bitteren Geschmack. Das Santonin verbindet sich mit den basischen Dryden zu theils krystallisirbaren, theils nicht krystallisirbaren, theilweise in Wasser und auch in Weingeist löslichen Verbindungen. Das am Licht gelb gewordene Santonin wird aus seiner Lösung in Alkalien durch Säuren und aus der in Alkohol durch Wasser wieder weiß und unverändert niedergeschlagen. Das Santonin schmilzt bei 168° zu einer farblosen und beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse und verflüchtigt sich bei vorsichtig erhöhter Temperatur unzersezt in Nadeln, bei etwas zu hoher Temperatur aber als ein gelbes, nicht krystallinisches Sublimat, welches sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Alkalien löst und durch letztern im Ueberschuß intensiv carminroth gefärbt wird; an der Luft erhitzt, brennt das Santonin mit heller, ruhender Flamme. In kalter concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich das Santonin ohne Zersezung, denn es wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder niedergeschlagen; beim längeren Stehen färbt sich die schwefelsaure Lösung roth und scheidet zuletzt eine harzige braunrothe Masse ab, welche sich auch beim längeren Kochen des Santonins mit verdünnter Schwefelsäure bildet; die salpetersaure Lösung giebt beim Erhitzen Dral-

säure. Durch Chlor wird das Santonin bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, beim Schmelzen aber in eine braune, feste, in Alkohol und Alkalien lösliche Substanz, welche sich auch bei der Einwirkung des Jodes auf schmelzendes Santonin bildet, verwandelt. Das Santonin ist nach den Untersuchungen oben genannter Chemiker aus 73,5 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 19,1 Sauerstoff zusammengesetzt, woraus sich die Formel  $C_{10}H_8O_2$  entwickeln läßt, welche aber wegen der Sättigungs-*capacität* gegen Kalk durch  $C_{10}H_{10}O_2$  ausgedrückt werden muß.

Prüfung. Diese ergiebt sich aus seiner Löslichkeit in Alkohol und Aether, fast gänzlichen Geschmacklosigkeit und Sublimirbarkeit. Ruspini will eine Verfälschung des Santonins mit Gummi und Borsäure beobachtet haben; ersteres löst sich in Wasser, aber nicht in Alkohol und letztere wird dadurch erkannt, daß beim Schmelzen ein leichtes Decrepitiren und Aufschäumen von entweichendem Krystallwasser eintritt, auch ein so verunreinigtes Santonin beim Schmelzen auf Papier, wobei sich das Santonin ausbreitet, die Borsäure als ein fest haftendes Pulver abscheidet.

Anwendung. Das Santonin wurde von Mayer als derjenige Stoff erkannt, welcher die wurmwidrigen Wirkungen des Wurmsamens im höchsten Grad besitzt, und besonders mit dem günstigsten Erfolg gegen Spulwürmer angewendet. Auch Galloud bestätigt dieses ganz neuerdings und empfiehlt das Santonin wegen seiner Geschmacklosigkeit. Es wirkt nach diesem sogar viel sicherer als das Quecksilberchlorid, da es wegen der Alkalität der Darmsflüssigkeiten gelöst, dieses aber zersetzt wird. Er empfiehlt zur Anwendung für Kinder *Tabletæ de Santonino*, aus 4 Theilen Santonin, 150 Theilen Zucker, 2 Theilen weißem Tragantpolver mit der hinreichenden Menge Wasser zu einem Teig gestoßen und in 144 Täfelchen zertheilt, anzufertigen.

### Scilliticinum.

Scilliticin, Meerzwiebelbitter.

Allgemeines. Ein sehr kräftig wirkender Stoff wurde zuerst von Vogel, wenn auch etwas unrein, auf die Weise aus der Meerzwiebel gewonnen, daß er den ausgepressten Saft bis zur Extractdicke verdunstete, den Rückstand mit Alkohol auszog, die helle geistige Lösung wieder verdunstete, den Rückstand in Wasser aufnahm, aus der filtrirten Lösung den Gerbstoff durch essigsaures Blei niederschlug und das vom Blei befreite Filtrat verdunstete. Nach Tilloy muß der Rückstand dann noch vom Zucker durch Auslösen in Alkohol, Vermischen mit Aether, Filtriren und Verdampfen befreit werden; dieser zog auch die trockene Wurzel mit Alkohol aus, destillirte den Weingeist aus dem Auszug ab, vermischte den Rückstand mit Alkohol von 0,812 spec. Gewicht, knetete das darin Unlösliche mit Alkohol aus, verdunstete die Lösung, zog aus dem Rückstand durch Behandlung mit Aether ein gelbes, scharfes und bitteres Fett und isolirte dann durch Wasser das Scilliticin als eine feine flockige Masse, welche in heißem Wasser zusammensickert und beim Erkalten fest wird. Es stellt eine farblose, harzartige, spröde, sehr bitter schmeckende Masse dar, welche sich schwierig (nach Vogel leicht) in Wasser, leichter in Alkohol und gar nicht in Aether und verdünnten Säuren löst, in der Hitze sich aufbläht und zersetzt wird und brechenerregend, purgirend und im reinsten Zustand

äußerst giftig wirken soll. — Landerer erhielt durch Ausziehen von 18 Pf. frischer Meerzwiebeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Concentriren des Auszuges und Vermischen mit überschüssigem Kalkhydrat, Ausziehen der gewaschenen und getrockneten Kalkmasse mit Alkohol und freiwilliges Verdunsten des geistigen Auszuges eine prismatisch krystallisirende, bitter, aber nicht scharf schmeckende, alkalisch reagirende, nicht in Wasser, aber in 120 Theilen Alkohol lösliche, die Säuren sättigende und damit krystallisirbare, gelbbraune Verbindungen bildende Substanz, deren Menge aber nur 2½ Gran betrug.

### Saponinum.

Struthium; Saponin, Struthiin, Vesculin.

Allgemeines. Schon früher hatte man die Eigenschaft mancher Pflanzentheile beobachtet, mit Wasser zu schäumen und sich wie die Seife benutzen zu lassen; Schrader nannte den diese Eigenschaft bedingenden Stoff Seifenstoff und Pfaff wegen des tragenden Geschmacks tragenden Extractivstoff. Buchholz isolirte diesen Stoff aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* und Bley aus der Wurzel von *Gypsophila Struthium*; er wurde auch in den Früchten mehrerer *Sapindus*-Arten und von Fremy auch in den Roskastanien nachgewiesen. Man stellt das Saponin aus der rothen oder aus der levantischen Seifenwurzel auf die Weise dar, daß man sie mit Alkohol von 36° B. erschöpft, den geistigen Auszug abdestillirt und den Rückstand nach dem jedesmaligen Verdunsten so oft in heißem Alkohol auflöst, als beim Erkalten noch Saponin herausfällt; es stellt eine weiße, nicht krystallisirbare, leicht zerreibliche, in der geringsten Menge schon heftiges Niesen erregende, fast geruchlose, anfangs süßlich, dann anhaltend scharf schmeckende Substanz dar, ist neutral, löst sich leicht in Wasser, aber erst in 500 Theilen kochendem absolutem Alkohol, leichter in wasserhaltigem Weingeist und schlägt sich beim Erkalten der geistigen Lösung größtentheils wieder nieder; die wässerige, selbst sehr verdünnte Lösung schäumt stark beim Schütteln; in Aether ist es unlöslich und gegen verdünnte Säuren verhält es sich wie gegen reines Wasser. In der Hitze wird das Saponin zerlegt, und verbrennt beim Zutritt der Luft mit Flamme; in concentrirter Schwefelsäure färbt es sich, wie das Senegin, das überhaupt viel Aehnlichkeit mit ihm hat, meist gelb und löst sich dann mit violetter Farbe; von Salpetersäure wird es in ein saures gelbes Harz, Schleimsäure und Keesäure und von Alkalien in eine Säure verwandelt, welche Fremy, nach Ableitung von seiner Benennung des aus den Roskastanien gewonnenen Saponins Vesculinsäure nennt, richtiger aber Saponinsäure heißt; diese bildet sich auch bei der Einwirkung der Salzsäure auf Saponin und stellt im isolirten Zustand ein weißes, körnig krystallinisches Pulver, welches nicht bitter schmeckt und sich nicht in kaltem, schwierig in heißem Wasser, leicht in Alkohol und gar nicht in Aether löst, im Ganzen nur eine schwache Säure bildet, da sie aus ihren Verbindungen schon durch Kohlensäure ausgetrieben wird, in höherer Temperatur schmilzt und zerlegt und von Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt wird; sie ist von Fremy elementarisch zerlegt worden; er fand sie aus 57,5 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 34,4 Sauerstoff bestehend, was der Formel  $C_{26}H_{25}O_{12}$  entspricht.

In der vor dem Blühen gesammelten Wurzel der *Saponaria officinalis* fand Osborne eine krystallisirbare, bittere, neutrale, in Wasser schwierig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, beim Erwärmen schmelzbare Substanz, welche er Saponarin nannte und nicht in der nach dem Blühen gesammelten Wurzel finden konnte.

### Seneginum.

Polygalinum, Isolusinum, Acidum polygalicum; Senegin, Polygalin, Isolusin, Polygalasäure.

Allgemeines. Bereits Gehlen wies in der Wurzel von *Polygala Senega* ein scharfes und fragendes Princip, aber im unreinen Zustand, nach und Dulong und Peschier bestätigten dasselbe, ohne zu genaueren Resultaten zu gelangen; Feneulle fand auch in der Wurzel von *Polygala virginica* einen bitteren, scharfen Extractivstoff, von dem aber Pfaff und Buchholz nachwiesen, daß er mit dem Senegin identisch sei; ersterer zog ihn zu dem Saponin und bezeichnete die vereinigte Gruppe fragenden Extractivstoff; durch die neueren Untersuchungen Quevenne's wurde aber erst die wirkliche Identität des in der Wurzel von *Polygala Senega* und *virginica* vorkommenden Stoffes nachgewiesen, dieser rein darzustellen gelehrt und seine elementare Zusammensetzung und Eigenschaften nachgewiesen und dargethan, daß er saurer Natur sei. Man stellt das Senegin nach Quevenne auf die Weise dar, daß man die etwas concentrirte, helle wässerige Abkochung der Wurzel mit Bleizucker fällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Extractconsistenz verdampft, den Rückstand in Alkohol aufnimmt, wobei ein pflanzensaures Salz und Gummi ungelöst bleiben, die filtrirte Lösung wiederum eindampft, den Rückstand durch Behandlung mit Aether von einem bitteren Weichharz befreit, dann in Wasser auflöst, die wässerige Lösung mit basisch essigsaurem Blei fällt, den ausgewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Filtrat eindampft, den Rückstand in Alkohol auflöst und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet. Nach einer neueren Angabe von Quevenne soll man das durch Behandlung der Wurzel mit Alkohol von 55° erhaltene und eingedampfte Extract mit Aether erschöpfen, den Rückstand mit Wasser anrühren und durch Zusatz von Alkohol das Senegin niederschlagen, welches durch Auflösen in mehr Alkohol und Behandlung mit thierischer Kohle gereinigt wird. Das Senegin stellt ein weißes, nicht krystallisirbares Pulver dar, ist luftbeständig und geruchlos, erregt aber in die Nase gebracht Niesen, und hat einen anfangs ganz schwachen, später scharfen und den Schlund zusammenziehenden Geschmack; es löst sich langsam in kaltem, leichter in heißem Wasser, weniger in Alkohol und gar nicht in Aether, Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen; die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln, ist von saurer Reaction, welche beim Zusatz von Alkalien verschwindet, und wird von Schwefelsäure schwach röthlich und gallertartig, von Salpetersäure nach einiger Zeit gelb und von Gallustinktur und Bleizucker, aber nicht von anderen Salzen gefällt. In den Alkalien ist das Senegin leicht löslich und bildet mit ihnen nicht krystallisirbare Verbindungen, die im völlig neutralen Zustande nur auf Bleisalze und Quecksilberoxydulsalze, bei vorwaltender Basis aber auch auf andere

Metallsalze fällend wirken; die kohlen-sauren Alkalien werden nicht durch das Senegin zersezt. Bei  $+ 200^{\circ}$  wird das Senegin zersezt; in concentrirter Schwefelsäure wird es anfangs gelb gefärbt, dann mit rother, in Violett übergehender Farbe gelöst und ein grauer Niederschlag abgetrennt; mit Salpetersäure giebt es eine gelbe Lösung, in der Hitze aber Kohlenstickstoffsäure und Dralsäure. Wird Senegin mit kalter concentrirter Salzsäure 24 Stunden in Berührung gelassen, so quillt es zu einer gallertartigen, grünlichen Masse an, welche sich nicht mehr in Wasser, aber in Weingeist löst und nach dem Verdampfen dieser Lösung eine gelblich weiße, schwach bittere Substanz darstellt, deren Lösung sauer reagirt, und bei Zusatz von Wasser gallertartig, von Gallustinctur und den meisten Metallsalzen niedergeschlagen wird. Dreyenne fand das Senegin aus 55,7 Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff und 36,8 Sauerstoff bestehend, was der Formel  $C_{22}H_{18}O_{11}$  entspricht.

### Smilacinum.

Salseparinum, Pariglinum, Parillinum, Acidum parillicum; Smilacin, Salseparin, Pariglin, Parillin, Parillinsäure.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Ballota in der Sarsaparille entdeckt und für einen alkalischen Körper betrachtet; Folchi stellte ihn reiner durch Behandlung mit thierischer Kohle dar und benannte das von Ersterem mit Pariglin bezeichnete Smilacin; Ballota stellte es durch wiederholte Behandlung der Wurzeln mit Wasser, Vermischen des hellen Auszuges mit Kalkhydrat, Ausziehen des Kalkniederschlags mit Alkohol und Verdunsten dar; Batka erhielt später durch Ausziehen des wässerigen Extractes der Wurzel mit Alkohol, Verdampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Verdampfen der wässerigen Lösung ebenfalls einen krystallisirbaren Körper, den er Parillinsäure nannte, und Thubeuß durch Behandeln der Wurzeln mit Alkohol, Verdampfen des geistigen Auszuges bis auf  $\frac{1}{2}$ , Behandeln des Rückstandes mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates einen Körper, den er Salseparin bezeichnete. Die Untersuchungen Poggiale's, welcher alle diese Methoden prüfte, thaten jedoch dar, daß die Unterschiede dieser angeblich eigenthümlichen Substanzen bloß von den Darstellungsweisen herrühren und daß sie sämmtlich, wenn sie aus Alkohol umkrystallisirt und gehörig gereinigt werden, die Eigenschaften eines Körpers, welchen er Salseparin benannte, haben; er stellte denselben auch auf die Weise dar, daß er den wässerigen Auszug der Wurzel mit Magnesia kochte und den Niederschlag mit Alkohol auszog oder die Wurzelabkochung mit Salzsäure fällte. Seine elementare Zusammensetzung ermittelten Henry, Poggiale, Thubeuß und Petersen, deren Resultate wenig untereinander abweichend sind. Das reine Smilacin ist weiß und pulverig und krystallisirt aus seiner weingeistigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in kleinen, feinen, strahlig gruppirten Nadeln; es ist geruchlos und für sich auch geschmacklos, ist schwerer als Wasser, vollkommen neutral (nur Poggiale giebt an, daß es den Veilschensyrup grün färbt) und löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, leichter in Alkohol, auch in Aether und ätherischen, wenig in fetten Oelen und ohne Veränderung in Phosphorsäure, Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure und Dral-

säure, sowie auch in den Alkalien, ohne diese oder jene zu sättigen, und wird sowohl aus den sauren, wie den alkalischen Flüssigkeiten durch Sättigung derselben wieder abgeschieden; die wässerigen und weingeistigen Lösungen schäumen stark beim Schütteln und haben einen ekelhaft bitteren Geschmack; die Lösung in concentrirter Salpetersäure wird in der Hitze unter Bildung eines weißen, in heißem Wasser löslichen, aus Alkohol nicht krystallisirenden Körpers zerlegt, und die salzsaure Auflösung weinroth gefärbt und gallertartig, die übrigen Lösungen in Säuren geben aber beim Verdampfen unverändertes Smilacin; durch concentrirte Schwefelsäure wird es mit rother, dann violetter und endlich gelber Farbe gelöst und die Lösung durch Verdünnung mit Wasser farblos und Smilacin abgeschieden. Es ist zwar in der Hitze schmelzbar, aber nicht flüchtig, verliert bei gelinder Hitze 8,56 % Wasser und ist nach Petersen nach der Formel  $C_{15}H_{13}O_2$  zusammengesetzt.

### Tanghininum.

Tanghinin, Tanghincamphor.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Henry und Olivier aus den vom fetten Oel durch Auspressen befreieten Samen von *Tanghinia madagascariensis* durch Extraktion mit Aether und freiwilliges Verdunsten des ätherischen Auszugs erhalten und durch Auflösen in Alkohol gereinigt. Das Tanghinin bildet kleine, durchsichtige, glänzende, an der Luft verwitternde, schuppenförmige Krystalle; es ist neutral, geruchlos und von anfangs bitterem, dann außerordentlich brennendem, der Bertramswurzel ähnlichem Geschmack und löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Alkalien, wirkt sehr energisch giftig und schmilzt in der Hitze wie ein Harz, ohne sich zu verflüchtigen, weshalb es nicht zu den Camphorarten zu rechnen ist.

### Xanthopierinum.

Xanthopierinum, Xanthopierin, Zanthopierin.

Allgemeines. Dieser Bitterstoff wurde von Chevallier und Pelletan aus der Rinde von *Xanthoxylon caribaeum* auf die Weise dargestellt, daß diese mit Alkohol erschöpft, der Auszug abdestillirt, der Rückstand erst mit kaltem Wasser, dann mit Aether behandelt und endlich in Alkohol gelöst wurde, bei dessen Verdunsten Xanthopierin in gelben (in reinem Zustand wohl weißen), seidenglänzenden Nadeln krystallisirt; es ist luftbeständig, neutral, geruchlos und von äußerst bitterem und zusammenziehendem, den Speichelfluß beförderndem Geschmack und löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und gar nicht in Aether; die wässerige Lösung wird durch die meisten Salze nicht gefällt und nur, wenn deren Lösungen concentrirt sind, als reines Xanthopierin in Flocken abgeschieden, mit Goldchlorid giebt sie aber einen orangefarbenen, in Wasser und Ammoniak unlöslichen, aber in Weingeist löslichen und daraus durch Zinnauflösung als Goldpurpur gefällt werdenden Niederschlag. Es ist beim Erhitzen theilweise flüchtig, wird von Schwefelsäure braun gefärbt, beim Sättigen der Säure aber wieder gelb, durch Salpetersäure roth gefärbt und beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein gelbbraunes, nicht

krystallisirbares, bitteres Extrakt verwandelt, und Chlor verwandelt die wässerige Lösung des reinen Xanthopierins nach und nach, indem sich ein brauner Niederschlag abscheidet.

Anhang.

Unreine oder noch wenig untersuchte Extraktiv- und Bitterstoffe.

**Alchorninum, Alchornin.**

Von Bilz im Jahr 1816 in der Alcornocorinde aufgefunden und am reinsten aus dem Splint derselben durch Aether auszuziehen; krystallisirt aus der geistigen Lösung in weißen Sternchen, fühlt sich fettig an, ist leichter als Wasser und schwerer als Weingeist, geschmacklos und neutral und löst sich in kaltem absolutem Alkohol, in Aether und Terpenthinöl leicht, schwierig in 80procentigem Weingeist, gar nicht in kaltem und wenig in heißen fetten Oelen, aus welchen es sich aber beim Erkalten nicht wieder abscheidet.

**Alisminum, Alismin.**

Von Juch in *Alisma Plantago* aufgefunden, hat einen scharfen und bitteren Geschmack, der durch Säuren gemildert werden soll.

**Amanitinum, Amanitin.**

Nach Latellier der giftige Stoff von *Agaricus muscarius*, *Ag. bulbosus* und anderer giftiger Blätterschwämme, welcher aus dem durch Kochen vom Eiweiß abgeschiedenen und mit Bleießig gefällten Saft, nach dem das Blei durch Schwefelwasserstoffgas entfernt ist, durch Abdampfen im unreinen Zustand und reiner dadurch dargestellt wird, daß man den Rückstand erst mit Aether behandelt, dann in Alkohol löst und die filtrirte Lösung verdampft; es bildet eine braune, nicht krystallisirbare, geruchs- und geschmacklose, schwach alkalisch reagirende Masse, welche beim Sättigen mit Säure erst ein reineres Kalisalz, dann aber gefärbte Krystalle giebt, welche noch eine Verbindung des Stoffes sein sollen und giftig wirken.

**Arnicinum, Arnicin.**

Nach Chevallier und Lassaigue erhält die Wohlverleywurzel einen bräunlich gelben, in Wasser und Alkohol löslichen, durch Gallustinktur und Bleießig fällbaren Extractivstoff. Pfaff bezeichnet als wirkenden Bestandtheil dieser Wurzel ein scharfes, grünliches Harz.

**Asarinum, Asarin.**

Nach Lassaigue und Feneulle durch Behandlung der Haselwurzel- abkochung mit Bleizucker, Entfernen des Bleies aus der Flüssigkeit, Verdampfen des Filtrates, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Verdunsten der geistigen Lösung darzustellen, wobei ein bitteres und eckelhaft schmeckendes, gelbbraunes, leicht in Alkohol und Wasser lösliches, durch Gallustinktur und Bleießig fällbares Extrakt zurückbleibt.

**Asclepinum, Asclepin.**

Nach Feneulle aus der Wurzel von *Asclepias Vincetoxicum* wie das Asarin darzustellen, aber endlich durch wiederholtes Behandeln mit Wasser von einem Harz zu trennen; es bildet ein gelbes, hygroskopisches, neutrales, stickstoffreies, in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist leicht lösliches, bitter schmeckendes Extrakt, dessen Lösung durch Gallustinktur, Quecksilberchlorid und basisch essigsaures Blei, aber nicht durch neutrales essigsaures Blei gefällt wird, und erregt in Gaben von 3 Granen Uebelkeiten, Ekel und Erbrechen.

**Bueninum, Buenin.**

Nach Buchner in der Rinde von *Buena hexandra* enthalten; ist braun, geruchlos, bitter schmeckend, in Wasser und Alkohol löslich und nicht durch Gallustinctur fällbar.

**Californinum, Californin.**

Von Winkler ganz neuerdings in der *China californica* durch Ausziehen des weingeistigen Extractes mit Wasser, Fällen der wässerigen Lösung mit Bleizucker, Verdampfen des vom Bleiüberschuß befreiten Filtrates zur Extractconsistenz, Auflösen des Rückstandes in Alkohol von 90%, Digeriren der Lösung mit thierischer Kohle und Fällen des Filtrates mit Aether dargestellt; ist trocken goldgelb, nicht krystallinisch, von salicinähnlichem Geschmack, löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe, ist gar nicht in Aether löslich, wird von Schwefelsäure nicht geröthet und aus seiner wässerigen Lösung weder durch Gallustinctur, noch durch die Chloride von Platin, Quecksilber und Eisen oder durch neutrales essigsaures Bleioryd niedergeschlagen.

**Carduibenedictin, Carduibenedictin, Cardobenedictin, bitter, Centaurin.**

Von Morin aus dem frischen Kraut von *Centaurea benedicta* durch Extraction mit Alkohol, Befreiung des Extractes vom Chlorophyll durch Aether, Auflösen des Restes in Wasser, Fällung der wässerigen Lösung mit Bleizucker, Verdampfen des vom Bleiüberschuß befreieten Filtrates, Lösen des Rückstandes mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung dargestellt; ein gelbbraunes, sehr bitteres, in Wasser, Weingeist und Aether lösliches Extract, dessen wässerige Lösung von Alkalien verdunkelt und von Bleiessig, aber nicht von Bleizucker und Quecksilberchlorid gefällt wird. Unter dem Namen *Cnicin* (von *Cnicus*, dem systematischen Gattungsnamen des Carduibenedictenkrautes) erwähnt ganz neuerdings Bouchardat in Beziehung auf die optischen Eigenschaften dieser Substanz, einen von Nativelle aus dem Cardobenedictenkraute dargestellten Stoff, welcher in weißen Nadeln krystallisirt und sich ungemein leicht verändert, also in dieser Beziehung sich dem von Brandes dargestellten und beschriebenen *Menyanthin* nähert; weitere Nachrichten fehlen noch. Der Bitterstoff der *Erythraea Centaurium* ist nur als dunkelbraunes Extract bekannt.

**Cascarillinum, Cascarillin, Cascarillbitter.**

Von Brandes durch Ausziehung des geistigen Extractes der Cascarillrinde mit Wasser und Verdampfen des Auszuges erhalten; ein gelbbraunes, sehr bitteres Extract, welches alkalischer Natur sein soll, wovon Trommsdorff aber nachwies, daß es, durch Ausziehen des wässerigen Extractes mit Weingeist erhalten, diese Alkalität nicht besitze.

**Cassinum, Cassin.**

Nach Caventou in dem Marke der Früchte von *Cassia Fistula* enthalten; ein nicht krystallisirbarer, sehr bitter schmeckender, in Wasser und Weingeist löslicher und aus seinen Lösungen durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure, aber nicht durch Essigsäure fällbarer Extractivstoff.

**Colocynthinum, Colocynthin, Coloquintenbitter.**

Dieser Stoff wurde schon von Bauquelin durch bloße Extraction des Coloquintenmarkes und von Meißner durch nochmaliges Lösen dieses Extractes in Wasser dargestellt; reiner lehrten ihn Braconnot und Her-



berger bereiten, indem ersterer das von den Kernen befreite Mark mit Wasser auszog, die Lösung verdunstete, den Rückstand in Alkohol aufnahm, das Filtrat verdampfte und den Rückstand mit wenig Wasser auswusch, letzterer ihn aber in vielem warmem Wasser löste, die Lösung mit Bleizucker fällte, das vom Bleiüberschuss befreite Filtrat concentrirte, dann mit Ammoniak fällte, den Niederschlag in Alkohol löste, die geistige Lösung mit thierischer Kohle digerirte und das Filtrat verdampfte. Das Colocynthin bildet eine gelbbraune oder röthliche, durchscheinende, pulverisirbare, intensiv bitter schmeckende, nach Braconnot schwach alkalisch reagirende, in der Hitze schmelzende, wie ein Harz brennende und ammoniakhaltige Producte gebende Masse, welche sich schon in 5 Theilen Wasser und auch in Alkohol und Aether löst, von Salpetersäure zersetzt und in ihrer wässerigen Lösung von Säuren und zerfließlichen Salzen als klebrige, in Wasser nicht mehr lösliche Masse, von Chlor weiß und auch von schwefelsaurem Eisenoryd und salpetersaurem Quecksilberoryd, aber nicht von Gallustinctur (das Braconnot'sche ist dadurch fällbar), Alkalien und Erden niedergeschlagen wird.

#### Colletium, Colletium.

Von Reuß aus dem geistigen und eingedampften Auszug der Colletia spinosa durch Wasser ausgezogen und daraus durch Fällen mit essigsaurem Blei, Behandeln des Filtrates mit Schwefelwasserstoff und des entstandenen Schwefelbleis mit Alkohol und Verdampfen der geistigen Lösung in kleinen spießigen Krystallen abgetrennt, deren Lösung von Aetzkali und Gallustinctur gefällt, von Platinchlorid und oralsaurem Kali getrübt und von anderen Metallsalzen nicht verändert wurde.

#### Corticium, Corticin.

Von Braconnot aus der Rinde von Populus tremula dargestellt, indem er das wässerige Extrakt derselben in Alkohol aufnahm, die geistige Lösung mit Magnesia behandelte, den Niederschlag erst mit verdünnter Essigsäure auswusch, dann in heißer concentrirter Essigsäure löste und die Lösung durch Wasser niederschlug; es bildet bräunlichgelbe Flocken, reagirt nicht sauer, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Essigsäure und Schwefelsäure und auch in Alkalien; die wässerige Lösung wird durch Säuren, Kochsalz, Blei-, Kupfer-, Silber- und Eisensalze gefällt.

#### Cytisinum und Cathartinum; Cytisin und Cathartin.

Chevallier und Lassaigue entdeckten in den Früchten des Bohnenbaumes (Cytisus Laburnum) eine gelbgrüne, bittere, durch Bleiesig und salpetersaures Silberoryd fällbare Substanz, die sie für eigenthümlich hielten, von der aber Peschier nachwies, daß sie mit dem von Lassaigue und Feneulle in den Senesblättern und Senesbälgen entdeckten Cathartin identisch sei und auch in Anagris foetida und Coronilla varia vorkomme. Man erhält letzteres nach Lassaigue und Feneulle, wenn man die helle Abkochung der Senesblätter mit Bleizucker fällt, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, das Filtrat eindampft, den Rückstand in Alkohol aufnimmt, die geistige Lösung verdampft, das vorhandene essigsaure Kali durch Vermischen und Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zersetzt, die Lösung filtrirt und nochmals mit Bleizucker fällt, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, das Filtrat concentrirt, mit Magnesia kocht, die helle Flüssigkeit mit thierischer Kohle digerirt und eindampft. Das Cathartin bildet ein gelbbraunes, nicht

krystallisirbares, hygroskopisches Extrakt, hat einen bitteren und ekelhaften Geschmack, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und wird in seiner wässerigen Lösung durch Gallustinctur, salpetersaures Silberoryd und basisches essigsaures Bleioryd gelb und von schwefelsaurer Thonerde braun gefällt, aber nicht von neutralem essigsaurem Bleioryd und Brechweinstein verändert; es wird in der Hitze unter Bildung von etwas Ammoniak zersezt, durch Chlor, aber nicht durch Jod zerstört und durch Alkalien dunkler gefärbt. Das Cathartin soll purgirend wirken, aber viel von dieser Eigenschaft durch längeres Kochen der wässerigen Lösung verlieren, Heerlein wies aber in der neuesten Zeit nach, daß es gar nicht purgirend wirke und zusammengesetzter Natur sei.

#### Diosminum, Diosmin.

Von Brandes in den Buccoblättern (von *Diosma crenata*) aufgefunden; eine hellbräunlich gelbe, sehr zähe und klebrige, etwas stechend und bitter schmeckende Substanz, welche sich wohl in Wasser, aber nicht in kochendem Alkohol und Aether löst.

#### Ergotinum, Ergotin.

Von Wiggers 1831 im Mutterkorn entdeckt; dieses wird im zerstoßenen Zustand erst mit Aether erschöpft, dann aber mit kochendem Alkohol ausgezogen, der geistige Auszug eingedampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei das Ergotin zurückbleibt. Es stellt nach dem Trocknen ein braunrothes, beim Erwärmen eigenthümlich widerlich aromatisch riechendes, scharf und bitterlich schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Aether unlöslich, in Weingeist mit rothbrauner Farbe, in concentrirter Essigsäure und alkalischen Laugen, aber nicht in verdünnten Säuren löslich ist; die weingeistige Lösung wird durch Wasser getrübt, die essigsaure graubraun und die alkalische durch Säuren gefällt. Es wird in der Hitze zersezt, ohne zu schmelzen, von warmer Salpetersäure ohne Bildung von Schleimsäure oder Dralsäure zersezt und von concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe gelöst und daraus durch Wasser graubraun niedergeschlagen. Es wirkt narcotisch giftig und langsam tödtend.

Die Vergiftungen mit Mutterkorn (s. Bd. 1. 585) können in manchen Jahren sehr häufig vorkommen und müssen, wenn die von Wiggers angegebenen Resultate über das Ergotin richtig sind, durch dieses bedingt werden; sie geben sich kund durch eine entzündliche Affektion der gastrischen Organe, besonders durch heftiges Erbrechen, heftige Schmerzen im Unterleibe und häufige Darmausleerungen, verbunden meist mit Speichelfluß und Heißhunger, und durch das Ergriffensein des Nervensystems, namentlich durch das Kriebeln und Gefühl von Ameisenlaufen, die verschiedenen Formen der Lähmungen und des Krampfes, und bei gänzlich gesunkenem Nerveneinfluß durch brandiges Absterben, Verdorren und Abfallen der Gliedmaßen. Man giebt bei zeitiger Erkenntniß Brech- und Abführungsmittel, hierauf schleimige und ölige Mittel, im Nothfall Milch, und zuletzt behufs der Belebung und Erhebung der deprimirten Nerventhätigkeit flüchtig reizende Mittel, wie Camphor, Ammonium, Aether und Naphtha. — Eine genaue chemische Nachweisung der Mutterkornvergiftung läßt sich bis jetzt noch nicht darlegen, da das Ergotin, wenn es wirklich der giftige Stoff des Mutterkorns ist, in seinen chemischen Eigenschaften noch zu wenig bekannt ist.

**Faginum, Fagin.**

Von Herberger in den Bucheckern aufgefunden; ein gelbliches, edelhaft bitteres, nicht für sich, aber scheinbar mit Wasser und Alkohol flüchtiges narfotisches Extrakt, welches sich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren löst, ohne mit letzteren krystallisirbare Verbindungen zu geben. Zanon erhielt durch Anstoßen der ausgepreßten Bucheckern mit Wasser, Filtriren der Emulsion, Fällen des Filtrates mit überschüssigem Kalkhydrat, Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten des geistigen Auszuges eine gelbe, klebrige Masse von süßlichem Geschmack, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst und mit Schwefelsäure eine neutrale, in kleinen grüngelben Prismen krystallisirende, in Wasser und Alkohol lösliche, bitter schmeckende Verbindung liefert; es ist sehr möglich, daß dieses Fagin wirklich alkalischer Natur ist, da es unmittelbar aus der Bucheckeremulsion auch durch Ammoniak, Kohlensäure, Alkalien und Magnesia niedergeschlagen wird.

**Granatinum, Granatin.**

Bereits Mitouard entdeckte in der Granatwurzelrinde neben Mannit eine krystallisirbare Substanz, die aber nicht näher beschrieben, aber von Wackenroder bei einer späteren Untersuchung dieser Wurzelrinde nicht aufgefunden wurde, während Latour de Trie Cenedella unter dem Namen Granadin das Mannit als eine eigenthümliche Substanz annehmen. Landerer stellte das wirkliche Granatin erst 1836 rein dar, indem er das warm bereitete wässerige Extrakt der Wurzelrinde mit Alkohol von 0,84 spec. Gewicht digerirte, die grünlich gelbe, widerlich bitter-schmeckende Lösung an der Sonne verdunsten ließ, den körnigen Rückstand mit schwachem Weingeist zu wiederholten Malen abwusch, dann in kochendem Alkohol löste, die Lösung durch thierische Kohle entfärbte und heiß filtrirte, wo sich beim Erkalten des Filtrates ein zartes Pulver und beim Verdunsten der hiervon abgehoffenen Flüssigkeit eine krystallinische, aus weißen, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten, kleinen Krystallen bestehende Masse abschied; das so gewonnene Granatin hatte keinen Geruch, beim Kauen einen sehr scharfen, dem unreinen Piperin ähnlichen Geschmack, löste sich in 200 Theilen Wasser, schmolz im Platinlöffel unter Bräunung und ließ sich in verschlossenen Gefäßen erhitzen, zum Theil verflüchtigen; die sublimirten Krystalle hatten aber nicht mehr einen scharfen, sondern einen feinen fast süßlichen Geschmack. Diese Eigenschaften unterscheiden das Granatin hinreichend von dem Mannit. Unter dem Namen Punicin hat Righini ganz neuerdings aus der Granatwurzelrinde einen Stoff auf die Weise dargestellt, daß er das durch Weingeist und Wasser erhaltene und getrocknete Extrakt mit  $\frac{1}{2}$  Aegkali vermischte mit 8 Th. Wasser unter Umrühren im Wasserbad erhitzen, dann das Kali vorsichtig durch Schwefelsäure neutralisirte und die hierbei sich abscheidende ölig-harzige Substanz nach gehörigem Auswaschen bis auf  $-6^{\circ}\text{C}$ . abkühlte, wobei er ein gelblich weißes, dem Veratrin ähnlich riechendes und scharf schmeckendes Pulver erhielt, welches sich in Säuren löste, daraus durch Ammoniak wieder niedergeschlagen wurde, und unter Ausblähen und Entwicklung reizender Dämpfe verbrannte.

**Guacinum, Guacin.**

Wurde von Fauré aus den Guacoblättern auf die Art dargestellt, daß er diese mit Aether auszog, den ätherischen Auszug verdunsten ließ,

den Rückstand mit Alkohol auszog, die geistige Lösung abdestillirte und dann mit kochendem Wasser behandelte, die wässerige, heiß filtrirte Lösung verdunstete und den Rückstand in absolutem Alkohol auflöste; beim Verdunsten dieser geistigen Lösung hinterbleibt das Guacin als eine gelbbraune, bröckliche Masse, welche sehr bitter schmeckt, sich nur wenig in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether löst, von concentrirter Salpetersäure mit gelber, von concentrirter Schwefelsäure mit acajouröther und von Salzsäure fast ohne Farbe gelöst, aus beiden letzteren Säuren durch Wasser wieder niedergeschlagen wird und bei + 100°C. schmilzt.

#### Guajacinum, Guajacin.

Von Trommsdorff aus dem Holz oder der Rinde des Guajacbaumes auf die Weise dargestellt, daß er mit Alkohol erschöpfte, den geistigen Auszug mit Wasser vermischt abdestillirte, von dem abgeschiedenen Harz die wässerige Flüssigkeit trennte, diese zur Trockene verdunstete, den Rückstand in Alkohol löste, die geistige Lösung verdampfte, die extraktartige Masse aufnahm und die wässerige Lösung so lange mit einer verdünnten Mineralsäure vermischte, als ein Niederschlag entstand, der ausgewaschen und getrocknet wurde. Es bildet eine feste dunkelgelbe Masse, die beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver giebt, ist luftbeständig und geruchlos, hat einen sehr tragenden, dem Senegin ähnlichen und bitteren Geschmack und löst sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether; die wässerige Lösung ist neutral und wird durch Alkalien nicht verändert, durch starke Säuren gelb und pulverig, bald harzartig zusammenbackend, aber nicht durch schwere Metallsalze und auch nur wenig von Bleießig niedergeschlagen; es bläht sich beim Erhitzen auf, entwickelt aromatisch riechende, ammoniakfreie Dämpfe, verbrennt an der Luft erhitzt und wird von Salpetersäure anfangs in ein gelbes Harz, später in Drallsäure verwandelt. Das Guajacin ist ein Bestandtheil des officinellen Guajackharzes und bedingt theilweise dessen medicinische Wirkungen und seinen tragenden Geschmack.

#### Ilicium, Ilicin, Stechapfenbitter.

Von Delesschamps aus den Blättern von *Ilex aquifolium* auf die Weise dargestellt, daß er den wässerigen Auszug der Blätter durch Bleießig fällte, das Filtrat verdunstete, den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol behandelte und die geistige Lösung der freiwilligen Verdunstung überließ, wobei sich braungelbe, durchscheinende, bitter schmeckende Krystalle abschieden, die sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser lösten; die Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. Das Ilicin ist als ein wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber und Wassersucht empfohlen worden.

#### Kaempferidum, Kämpferid.

Von Brandes aus der Galgantwurzel auf die Weise dargestellt, daß er diese im Deplacirungsapparat mit Aether auszog, den ätherischen Auszug verdunstete und den zurückbleibenden balsamischen, braunen, zähen Körper so oft in Alkohol löste und die Lösung freiwillig verdunstete, bis sich dabei kein brauner Stoff mehr abscheidet, während das Kämpferid in der Lösung bleibt und nach dem Verdunsten etwas gelblich, aber geruch- und geschmacklos ist, sich in 25 Theilen Aether, weniger leicht in Alkohol und sehr wenig in Wasser, aber leicht in heißer Essigsäure und in Ammoniak löst; die essigsaure Lösung wird anfangs durch Ammoniak gefällt, der

Niederschlag verschwindet aber bei mehr Zusatz von Ammoniak; in kohlen-sauren Alkalien löst es sich unter Entwicklung von Kohlensäure, in ägen-den Alkalien mit gelber Farbe und in concentrirter Schwefelsäure mit schön blaugrüner Farbe. Es ist von Brandes elementarisch zerlegt und stickstofffrei, nämlich aus 65,55 Kohlenstoff, 4,26 Wasserstoff und 50,59 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden worden.

#### Lapathinum, Lapathin.

Von Buchner und Herberger auf die beim Rhabarberin anzu-gebende Weise aus der Grindwurzel dargestellt; eine trockene, harte, firnis-artige, nicht krystallisirbare Masse, welche an der Luft etwas feucht wird, sehr bitter schmeckt, den Speichel gelb färbt und sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Delen löst und in der wässerigen Lösung durch Chlor flockig gefällt und durch Alkalien gebräunt, durch Säuren aber nicht wieder gelb wird; es schließt sich wahrscheinlich dem Rhabarberin an.

#### Lepidinum, Lepidin.

Nach Lerour in allen Lepidium - Arten, besonders während der Reife in den Spizen und Samen enthalten; man kocht diese mit schwefel-saurem Wasser aus, sättigt die Abkochung mit Kalk, verdampft das Filtrat bis zur Ausscheidung des Gypses und dann bis zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und verdunstet die Lösung, wobei das Lepidin als eine braune durchscheinende, nicht krystallisirbare, an der Luft unver-änderliche Masse zurückbleibt; es ist fast geruchlos, schmeckt sehr bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Delen, gar nicht in Aether, verbindet sich weder mit Alkalien noch mit Säuren und ist in der Wärme schmelzbar. Es soll fieberwidrig wirken.

#### Ligustrinum, Ligustrin.

Von Poler in der Rinde der Rainweide (*Ligustrum vulgare*) entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß er sie mit Alkohol erschöpfte, den Auszug abdestillirte, den Rückstand mit Wasser verdünnte, die vom Chlorophyll befreite Flüssigkeit mit Hefen in Gährung versetzte, nach beendigter Gährung filtrirte, mit Kalk digerirte, das Filtrat mit Schwefel-säure neutralisirte, dann etwas verdampfte, die concentrirte Flüssigkeit erst mit Drasäure und dann mit Bleiessig behandelte, dann die vom Blei-überschuß befreite Flüssigkeit im Wasserbad vollständig eindampfte, den Rückstand in wenig kochendem Alkohol löste, das Mannit auskrystallisiren ließ, den noch vorhandenen Schleimzucker möglichst durch kalten Weingeist abschied und endlich eindampfte, wobei er das Ligustrin als eine mit Schleimzucker und essigsauren Salzen verunreinigte, hell honiggelbe, extrakt-artige Masse erhielt; es ist bitter und löst sich leicht in Wasser und schwachem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether; die wässerige Lösung wird durch Alkalien und Metallsalze nicht gefällt, aber durch concentrirte Schwefelsäure kornblumenblau bis schwarz indigoblau gefärbt und durch verdünnte Schwefelsäure beim längeren Kochen in eine weißröthliche, in Wasser nicht, in Weingeist lösliche, nicht mehr bitter, sondern scharf schmeckende, harzige Substanz verwandelt, welche jedoch durch concentrirte Schwefelsäure noch blau gefärbt wird.

#### Lolinum, Lolin.

Von Bley aus den Samen des Taumelolchs (*Lolium tremulen-tum*) auf die Weise dargestellt, daß er diese mit kaltem Wasser auszog, den Auszug eindampfte, das Extrakt in absolutem Alkohol aufnahm, die

geistige Lösung bis auf  $\frac{1}{2}$  abdestillirte, den Rückstand mit Wasser auszog, die filtrirte Lösung zur Trockene verdunstete, das Hinterbleibende in Alkohol auflöste und die Lösung mit Aether fällte, den Niederschlag aber mit Aether auswusch und trocknete, wo es eine schmutzigweiße, leichte, blättrig-pulverige Substanz darstellt, die sich in Wasser und heißem Alkohol, aber nicht in kaltem Alkohol und in Aether löst, in der Hitze schmilzt und durch concentrirte Säuren zersezt wird; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, reducirt Goldchlorid und wird von Kali stark weiß, von Bleizucker, Leimlösung und Gallustinctur wenig gefällt, von salpetersaurem Silberoryd getrübt und von den Chloriden des Platins, Quecksilbers und Eisens, Kalkwasser, Ammoniak und Jodtinctur nicht verändert. Das Lolin soll der energisch wirkende, narfotische Stoff des Taumellolchs sein.

#### Lobelinum, Lobelin.

Von Reinsch in dem Kraut von *Lobelia inflata* aufgefunden und auf die Weise dargestellt, daß er das weingeistige Extrakt desselben mit Aether erschöpfte, das darin Unlösliche in Alkohol von 94% aufnahm, die geistige Lösung verdampfte, den Rückstand mit Wasser auszog und die sauer reagirende, gelblich braune, schwach bitter und hintennach äußerst fragend und tabackähnlich schmeckende Lösung verdunstete, wobei das Lobelin als eine glänzende, schwach gelblich gefärbte, hygroskopische, gummiartige Substanz zurückblieb; es schmilzt leicht unter Entwicklung eines stechenden, eigenthümlich riechenden Dampfes und verbrennt mit heller Flamme, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, und die wässerige Lösung wird durch Jodtinctur gebräunt, durch essigsaures Eisenoryd dunkelbraun gefärbt und durch Gallustinctur voluminös weiß, durch salpetersaures Quecksilberorydul hellgelb und durch salpetersaures Silber weiß gefällt.

#### Lupininum, Lupinin.

Nach Cassola in den Samen der gewöhnlichen Feigbohne enthalten und auf die Weise darzustellen, daß man das Mehl derselben mit Alkohol von 40° B. auszieht, die geistige Lösung verdunstet, den Rückstand in Wasser löst, die Lösung mit thierischer Kohle entfärbt und das Filtrat zur Syrupsdicke verdunstet, wobei sich das Lupinin in kleinen, nicht krystallinischen, weißen, durchscheinenden, an der Luft zerfließlichen, sehr bitteren Körnern absetzt, die sich leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol und Aether lösen und von Säuren und Alkalien nicht verändert zu werden scheinen.

#### Lycopinum, Lycopin.

Nach Geiger in den Blättern von *Lycopus europaeus* enthalten, welche man mit Weingeist auszieht, die Tinctur mit Wasser vermischt, filtrirt, eindampft und den Rückstand durch wiederholte abwechselnde Lösung in Wasser und Aether reinigt; es bildet eine blasgelbe oder fast farblose, spröde, durchsichtige, in der Wärme zu öligen Tropfen schmelzende Masse, schmeckt bitter und löst sich schwierig in Wasser, Alkalien und Säuren, leicht in Weingeist, Aether und Essigsäure.

#### Mercurialinum, Mercurialin, Binkelkrautbitter.

Von Feneulle aus dem eingedickten Saft von *Mercurialis annua* auf die Weise dargestellt, daß er ihn mit Wasser auszog, die Lösung mit Bleizucker fällte, das Filtrat vom Bleiüberschuß befreite, eindampfte und nochmals so behandelte; beim Verdampfen hinterbleibt eine gelbliche,

bittere, purgirend wirkende, extraktartige Masse, deren Lösung in Wasser sowohl durch Quecksilberchlorid und Gallustinktur, als auch durch basisches essigsaures Blei gefällt wird.

**Menyanthinum, Menyanthin, Bitterkleeblätter.**

Von Trommsdorff im unreinen, von Brandes im reineren Zustand durch Ausziehen des wässerigen Extractes von *Menyanthes trifoliata* mit Alkohol, Fällen der Lösung mit Bleiessig, Zerlegen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten und im Jahr 1842 noch reiner auf die Weise dargestellt, daß er das trockene Kraut im Deplacirungsapparat mit Alkohol von 70 bis 75 % auszog, den Auszug abdestillirte, den wässerigen Rückstand filtrirte, mit Hefen in Gährung versetzte und die gegohrne und filtrirte Flüssigkeit auf je 1 Pfund Kraut mit 2 Unzen in Wasser vertheiltem Bleiorxydhydrat unter öfterem Umschütteln so lange stehen ließ, bis die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelb und grünlich schillernd erschien, worauf er sie filtrirte, durch Schwefelwasserstoffgas das aufgelöste Bleiorxyd entfernte, das Extract mit Alkohol von 95 % übergoss, damit einige Tage stehen ließ, die bräunlich gelbe Lösung abgoss, diese mit thierischer Kohle schüttelte, filtrirte, im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstete, die zurückbleibende, weingelbe, syrupdicke Masse in so viel Wasser löste, als noch eine weißliche Abscheidung statt fand, die sich in ölig-harzigen Tropfen vereinigende ausgeschiedene Substanz entfernte und endlich wieder im luftleeren Raume verdampfte. Das so erhaltene Menyanthin bildet eine gelblichweiße, theils körnig-krySTALLINISCHE, theils amorphe Masse, bräunt sich an der Luft sehr schnell unter Aufnahme von Sauerstoff, hat einen rein bitteren Geschmack und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und alkoholhaltigem Aether, aber nicht in reinem Aether; die wässerige Lösung wird durch die Anwesenheit von Kaltsalzen von fixen Alkalien getrübt, von Ammoniak, Chlorbarium und essigsaurem Blei nicht verändert, von Zinnchlorid und Gallustinktur schwach getrübt und von Platinchlorid unbedeutend gelblich, von salpetersaurem Silberoxyd schwach weiß, von Quecksilbersalzen und schwefelsaurem Kupferoxyd weiß und von schwefelsaurem Eisenoxydul weiß (aber als Gyps, vom Kalk herrührend) niedergeschlagen. Das Menyanthin zerfällt leicht in der Hitze und verbrennt mit Hinterlassung von etwas Kalk.

**Mudarinum, Mudarin.**

Wurde von Duncan als der brechenenerregende Stoff der Wurzel von *Calotropis Mudarii* erkannt und im unreinen Zustand auf die Weise dargestellt, daß er sie mit Alkohol erschöpfte, den Auszug verdunstete, das Extract in Wasser aufnahm und die Lösung verdunstete, wobei er eine hellbraune, durchsichtige, zersprünge Masse erhielt, die geruchlos war, eckelhaft bitter schmeckte, und sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Delen löste; die in der Kälte gesättigte Lösung in Wasser trübt sich beim Erwärmen, gelatinirt und scheidet endlich ein pechartiges Coagulum ab, welches sich zwar nicht wieder beim Abkühlen, aber doch in frisch aufgegossenem kaltem Wasser oder bei Zusatz von Alkohol löst, welcher überhaupt diese Erscheinung verhindert.

**Narcitinum, Narcitin.**

Von Jourdain in allen Theilen der Wiesenmarcisse (*Narcissus Pseudo-Narcissus*) in großer Menge, so wie auch in anderen Narcissen aufgefunden, bildet eine weißliche, durchscheinende, zerfließliche, schwach-

riechende und schmeckende, brechenenerregende, in Wasser, Alkohol und Säuren lösliche Substanz.

#### Nigellinum, Nigellin.

Von Reinsch aus den Schwarzkümmelsamen durch Ausziehen mit 78procentigem Weingeist, Abdestillation des Weingeistes, Verdampfen der dunkelrothbraunen, von der grünen öligen Substanz getrennten Flüssigkeit bis zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit Aether, bis dieser nichts mehr löst, Auflösen in der zwölffachen Gewichtsmenge Wasser, Verdampfen der wässerigen Lösung, nochmaliges Lösen des Extraktes in Wasser, Fällen durch Bleiessig, Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoffgas, Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit, Lösen des Rückstandes in 90procentigem Alkohol und Verdampfen der geistigen Lösung im Wasserbad dargestellt. Das so erhaltene Nigellin bildet eine nicht krystallisirbare, gelbliche, syrupartige dem venetianischen Terpenthin ähnliche, an der Luft zerfließende Masse, hat einen anhaltend bitteren und kratzenden Geschmack, auch einen schwachen, dem Schwarzkümmel ähnlichen Geruch, reagirt vorübergehend sauer (durch einen Rückhalt an Essigsäure) und löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether; die wässerige Lösung (in sehr verdünntem Zustand) wird durch Zusatz von wenig Ammoniak etwas dunkler und schillert bald darauf im reflectirten Lichte prächtig grün; sie wird durch Aetzkali dunkler gefärbt, von Gallustinktur nach einiger Zeit in gelben Flocken und von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid in reichlichen weißen Flocken gefällt, von salpetersaurem Silberoxyd nur am Licht dunkelbraun unter Reduction von etwas Silber, von Eisenchlorür erst nach einiger Zeit in wenigen weißen Flocken gefällt und nicht von Jodtinktur, Brechweinstein, essigsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul verändert. Das Nigellin schmilzt in der Hitze zu einer braunen Flüssigkeit, bläht sich scharf auf und brennt stark erhitzt mit heller nicht rußender Flamme und unter Verbreitung eines scharfen unangenehmen Geruches, ist nicht flüchtig und wird durch concentrirte Schwefelsäure in eine rothbraune, durch kohlenensaures Kali anfangs rosenroth, durch mehr aber farblos und grün schillernd werdende Flüssigkeit, durch erhitzte Salpetersäure in viel Drallsäure und eine stickstoffhaltige gelbe Säure und erhitzte Kalilauge in eine unauf lössliche, humusähnliche Substanz verwandelt.

#### Picrinum, Picrin.

Der von Le Royer in der Digitalis purpurea entdeckte, angeblich alkalische Stoff (s. Digitalin) ist von Radig als ein Bitterstoff erkannt und auf die Weise reiner dargestellt worden, daß er die wässerige Lösung des wässerigen Digitalisextraktes wiederholt mit Aether schüttelte, die ätherischen Lösungen mit Wasser vermischt der Destillation unterwarf, den sauren wässerigen vom abgeschiedenen Chlorophyll abfiltrirten Rückstand mit Bleiorxyd digerirte, das Filtrat eindampfte, den Rückstand mit Aether auszog und die Lösung verdunsten ließ, wobei er eine gelbbraune, krystallinische, hygroskopische, stark bitter-schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse erhielt, deren wässerige Lösung von essigsaurem Bleiorxyd und Quecksilberchlorid, aber nicht von kohlenensaurem Kali und Kupfervitriol gefällt wurde. — Radig fand auch einen kratzend schmeckenden Stoff in der Digitalis, den er Scaptin nannte.

#### Rhamninum, Rhamnin, Rhamnusbitter.

Nach Gerber in der Rinde von Rhamnus frangula enthalten und



bildet eine rothgelbe, durchsichtige, glänzende, sehr hygroskopische Masse, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigsäure, aber nicht in Aether löst; die wässrige Lösung reagirt sauer und wird durch Gallustinctur, Salzsäure, Schwefelsäure, salpetersaures Quecksilberoryd und salpetersaures Silberoryd gefällt und durch Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt. — Mit dem Namen Rhamnin bezeichnet auch Fleury eine Substanz, welche sich in dem Saft und dem Marke der Kreuzbeeren findet und sich sogleich oder bald nach seiner Bereitung in dicken Klumpen abscheidet und sich mitunter auch in dem Kreuzdornsyrop findet; sie bildet bald leichte, beim Trocknen nicht zusammenballende Flocken, bald kleinere Körner oder blumenföhlartige Massen, bald auch feine, in Büscheln vereinigte Nadeln, ist blaugelb, hat zwar einen eigenthümlichen, aber wenig hervorstechenden, dem Mehlteig ähnlichen Geschmack, ist nicht gährungsfähig, löst sich gar nicht oder nur wenig in Wasser, quillt in kochendem Wasser bedeutend auf und löst sich nicht in kaltem Alkohol und Aether, leicht in kochendem Alkohol zu einer beim Erkalten durchaus krystallisirenden Flüssigkeit, mit gelber, beim Zusatz von Säuren unter Abscheidung des aufgelösten Stoffes verschwindender Farbe in den reinen und kohlenfauren Alkalien, mit dunkelbrauner Farbe in kalter Salpetersäure und mit safrangelber in Schwefelsäure und Salzsäure; die sauren Lösungen werden durch Alkalien gefällt und entfärbt; von erhitzter Salpetersäure wird es erst mit dunkelbrauner, zuletzt mit gelber Farbe gelöst, indem sich Oxalsäure und eine in schön gelben, sehr kurzen, farrenkrautartig gruppirtten Nadeln krystallisirende Substanz bildet, die sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol löst, auch in Ammoniak löslich ist und damit beim Verdampfen an der Sonne lange goldgelbe Nadeln, zum Theil auch eine orangengelbe nicht krystallinische Masse giebt; die wässrige Lösung wird weder durch die Salze der Alkalien und alkalischen Erden, noch durch die der Metallsalze verändert. Man soll nach Fleury dieses Rhamnin, welches sich mehr den Farbstoffen nähert (vergl. über Rhamnin in der folgenden Abtheilung) aus dem Saft der noch etwas grünen Beeren auf die Weise darstellen, daß man diesen mehrere Male mit Wasser kocht und das Ganze vorsichtig noch heiß colirt; aus dem hell Durchgeseihten scheidet sich nach einigen Tagen das Rhamnin ab, welches auf ein Colirtuch gebracht, ausgepreßt, in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung noch heiß filtrirt und der Abkühlung überlassen, dann die krystallisirte Masse erst mit kaltem Wasser, dann mit schwachem Weingeist gewaschen und dann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird.

#### Scordium, Scordii, Scordiumbitter.

Von Winkler aus dem Kraute von Teucrium Scordium auf die Weise dargestellt, daß er den geistigen mit Wasser verdünnten Auszug desselben der Destillation unterwarf, den wässrigen, noch mehr mit Wasser verdünnten filtrirten Rückstand mit Bleizucker fällte, das Filtrat vom Blei befreiete, eindampfte, den Rückstand mit warmem, alkoholfreiem Aether auszog und die Lösung verdunsten ließ, wobei er eine honiggelbe, fast durchsichtige, nach mehr Eintrocknen zu einem fast weißen Pulver zerreibliche Masse erhielt, welche stark bitter und aromatisch schmeckte, sich gar nicht in kaltem und nur wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether, unverändert in Salpetersäure und mit braungelber Farbe in

den Alkalien löste, in der Wärme schmolz, stärker erhitzt zerlegt wurde und sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe löste.

**Scutellarinum, Scutellarin.**

Von Cadet de Gassicourt in dem Kraute von *Scutellaria lateriflora* aufgefunden; ein hellbrauner, hygroskopischer, scharf bitter schmeckender Extraktivstoff, welcher sich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren löst, und in seiner wässerigen Lösung durch Alkalien geröthet wird.

**Serpentinum, Serpentin.**

Von Chevallier und Lassaigne aus der Schlangenzwurzel durch Fällung der hellen Abkochung mit Bleizucker, Auskochen des gewaschenen und getrockneten Niederschlages mit Alkohol, Verdunsten der geistigen Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Verdampfen als ein goldgelbes, scharf und bitter schmeckendes, von Alkalien braun gefärbt werdendes und in seiner wässerigen Lösung nur durch Bleiessig, aber nicht durch andere Metallsalze fällbares Extrakt dargestellt, welches das wirksame Prinzip der *Serpentaria* enthalten soll.

**Simarubinum, Simarubin.**

Nach Morin ist der Bitterstoff der Wurzelrinde von *Quassia Simaruba* von dem des Holzes verschieden; er wird durch Fällen des weingeistigen Auszuges der Wurzelrinde mit Bleizucker und Verdampfen der durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei geschiedenen Flüssigkeit als ein sehr bitteres, in Wasser und Alkohol lösliches Extrakt gewonnen, dessen Lösung durch Alkalien verdunkelt und durch Bleisalze, Eisensalze und Quecksilberchlorid nicht verändert wird.

**Spigelinum, Spigelin.**

Von Feneulle durch Fällen der Abkochung der Wurzel von *Spigelia anthelmia* mit Bleizucker, Verdampfen der vom Blei durch Schwefelwasserstoff geschiedenen Flüssigkeit, Behandeln des Rückstandes mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, nochmaliges Fällen mit Bleizucker und Behandeln der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, Kochen mit Magnesia und thierischer Kohle und Verdampfen als eine braungelbe, extraktartige Masse dargestellt, welche bitter und ekelhaft schmeckt, zugleich purgirend und narkotisch wirkt, stickstofffrei ist, sich in Wasser und Alkohol, aber kaum in Aether löst, in der wässerigen Lösung durch Bleiessig gefällt wird, sich in Salpetersäure mit gelber Farbe löst und von Schwefelsäure verkohlt wird.

**Stictinum, Stictin.**

Nach Weyden aus der zerkleinerten *Sticta pulmonacea* durch Behandlung mit 80procentigem Weingeist bei + 75 bis 100° C. ausziehen, den heiß colirten Auszug der Abkühlung zu überlassen, den gallertartigen Niederschlag abzufiltriren und getrocknet mit Aether zu behandeln, das darin Unlösliche in heißem Alkohol aufzunehmen, die Lösung mit thierischer Kohle zu behandeln und das heiße Filtrat der Abkühlung zu überlassen, wobei sich das Stictin gallertartig ausscheidet und beim Eintrocknen ein nicht vollkommen weißes Pulver darstellt, welches sich wenig in Wasser, kaum in Aether, aber sehr leicht in kochendem Alkohol löst und in seinen weingeistigen Lösungen sauer reagirt und von Wasser, Säuren, essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber niedergeschlagen, von Alkalien aber nur braun gefärbt wird.

**Tremellinum, Tremellin.**

Von Brandes aus der *Tremella mesenterica* dargestellt; eine hell-

röthlichbraune, anfangs fast geschmacklose, hintennach aber etwas scharfschmeckende Substanz, welche sich in Wasser, Alkohol, und Aether löst und aus letzterem in gelbröthlichen, glänzenden Körnern krystallisirt.

Als sehr unreine Extractiv- und Bitterstoffe sind noch zu erwähnen:  
 Ballotin, nach Zori in den Blättern von *Ballota lanata*;  
 Coriarin, nach Peschier und Esenbeck in den Blättern von *Coriaria myrtifolia*;  
 Cynodin, nach Semmola in der Wurzel von *Digitaria Dactylon*;  
 Eryonimin, nach Niederer in den Früchten von *Eronimus europaeus*;  
 Geraniin, nach Müller in den Geraniaceen;  
 Hyssopin, nach Trommsdorff in *Hyssopus officinalis*;  
 Juglandin, nach Buchner in den grünen Schalen der Früchte von *Juglans regia*;  
 Pseudotorin, nach Brandes in *Atropa Belladonna*;  
 Pyrethrin, nach Parisel in der Wurzel von *Anthemis Pyrethrum*;  
 Spartiin, in *Spartium monospermum*;  
 Tararacin, nach Poler in *Leontodon Taraxicum*;  
 Zedoarin, nach Trommsdorff in der Wurzel von *Curcuma aromatica*.

## 2. F a r b s t o f f e.

### Alcanninum.

*Acidum anchusicum*; Alcannin, Alcannaroth, Pseud-Alcamin, Anchusäure.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff der falschen Alcannawurzel wurde zuerst von John und später von Pelletier untersucht; letzterer ermittelte seine elementaren Bestandtheile und rechnete ihn zu den sauren Pflanzenstoffen. Man erhält ihn entweder durch unmittelbares Ausziehen der Wurzel mit Aether und freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung oder auf die Weise, daß man sie zuerst mit reinem Wasser erschöpft, dann mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Alkali auszieht und den alkalischen Auszug durch eine Säure fällt. — Das Alcannin bildet eine dunkelbraunrothe, feste, leicht schmelzbare Masse von harzigem Bruch, ist geruchlos und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser, aber leicht und mit rother Farbe in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen; die weingeistige Lösung wird durch Wasser nicht gefällt, aber beim längeren Kochen damit blaugrün und hinterläßt dann beim Verdampfen eine schwarze Masse, welche sich in Wasser und nur wenig in Alkohol mit Lilifarbe, in Terpenthinöl mit blauer Farbe und schwierig in Alkalien löst und in ihren Lösungen durch Chlor roth, durch Alkalien blau gefärbt wird. Die weingeistige Lösung des Alcannin wird durch Zinnauflösung carmoisinroth, durch Bleizucker blau, durch Sublimat fleischfarbig und durch Eisenvitriol violett niedergeschlagen. In den überschüssigen Alkalien löst sich das Alcannin mit blauer Farbe; sind diese aber nicht im Ueberschuß, so bilden sich in Wasser schwer, aber in Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindungen. Selbst die Verbindung mit Magnesia ist in beiden Flüssigkeiten

löslich), aus welchen der Farbstoff durch Säuren wieder roth abgeschieden wird. Das Alcannin ist beim vorsichtigen Erhitzen nur zum Theil in violetten, den Joddämpfen ähnlichen, stechend riechenden Dämpfen flüchtig, wird aber zum großen Theil zersetzt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit amethystrother Farbe und wird von Salzsäure nicht merklich angegriffen, von kochender Salpetersäure aber in Dralsäure und eine bittere Substanz verwandelt. — Das Alcannin besteht aus 71,2 Kohlenstoff, 6,8 Wasserstoff und 22,0 Sauerstoff; es dient in den Apotheken zum Färben von Salben und Oelen und wird mitunter auch als Reagens auf Alkalien benutzt.

### Bixinum.

Orellinum, Birin, Drellin, Orlean gelb.

Allgemeines. In dem unter dem Namen Orlean bekannten eingedampften Saft fand Chevreul zwei Hauptstoffe, von denen der eine roth, wenig löslich in Wasser und mit orangerother Farbe in Alkohol und Aether löslich, der andere aber gelb und leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber schwer löslich in Aether ist und sich leicht auf gebeizte Zeuge mit gelber Farbe befestigen läßt. Preisser, welcher sich in der neuesten Zeit viel mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Farbstoffe beschäftigte und dabei die schon früher von anderen Chemikern aufgestellte Meinung bestätigt fand, daß die Farbstoffe das Produkt der Einwirkung von Sauerstoff (oder Ammoniak) auf farblose Stoffe seien, untersuchte auch in dieser Beziehung den Orlean und fand, daß er bei Behandlung desselben mit einer sehr verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, Digestion des Auszuges mit Bleioxydhydrat, Zersetzen des in Wasser vertheilten Niederschlages mit Schwefelwasserstoffgas und Verdampfen des Filtrates im Vacuo eine in weißen Nadeln krystallisirende Substanz erhielt, die er Birin nannte; es hat einen unangenehmen bitteren Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in Wasser und ist für sich sublimirbar; es löst sich mit gelber Farbe in Schwefelsäure, wird von Chromsäure und chromsaurem Kali nur langsam in einen orangegelben krystallinischen Körper verwandelt und geht bei gemeinschaftlichem Einfluß von Luft und Wasser in den dunkelrothen Farbstoff des Orleans über, welcher Birein benannt worden ist und nach Preisser ein dunkelrothbraunes, durch concentrirte Schwefelsäure blau werdendes Pulver darstellt.

### Brasilinum.

Brasilin, Fernambukroth.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff des Fernambukholzes und rothen Brasilienholzes ist schon lange im unreinen Zustand als eine feste, dunkelrothgelbe, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Masse bekannt, deren röthlichgelbe wässrige Lösung an der Luft roth, durch wenig Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure blässer, durch mehr Säure unter Abscheidung von Flocken röther, durch Hydrothinsäure und schwefelige Säure entfärbt (aber durch Säuren wieder roth gefärbt), durch Alkalien

violett gefärbt und durch Bleiessig roth gefärbt wird. Chevreul stellte zuerst den reinen Farbstoff durch Ausziehen des Holzes mit Wasser, Verdampfen des sauren Auszuges, Wiederauflösen in Wasser, Schütteln mit Bleioryd, Verdunsten der filtrirten Auflösung, Lösen des Rückstandes in Alkohol, Fällen des Gerbstoffes durch Leimlösung, Verdampfen des Filtrates, Wiederauflösen in Alkohol und langsames Verdunsten der filtrirten Lösung dar. Das dargestellte Fernambukroth bildet orangefarbige, nadel-förmige Krystalle und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; die wässrige Lösung zeigt mit den oben angeführten Reagentien die angeführten Erscheinungen; es ist in der Hitze nur in sehr geringer Menge flüchtig, während der größere Theil zersezt wird. Preissler stellte auch den wirklichen Grundstoff des Fernambukrothes durch die beim Birin angegebene Weise dar und benannte ihn Brasilin. Dieses bildet kleine, farblose, vierseitige Nadeln, hat einen süßen, schwach bitterlichen Geschmack und löst sich leicht in Alkohol und Aether; die farblose wässrige Lösung wird an der Luft langsam gelb und an dem Rand roth, rascher beim Erhitzen und hinterläßt bei der freiwilligen Verdunstung an der Luft schön rothe Nadeln; für sich erhitzt verkohlt das Brasilin ohne Spur von Ammoniak (das Chevreul'sche Fernambukroth entwickelt Ammoniak); durch Salzsäure und Salpetersäure wird es an der Luft lebhaft roth gefärbt, durch letztere beim Erhitzen in Dralsäure verwandelt und durch Schwefelsäure erst gelöst und dann verkohlt. Im feuchten Zustand färbt sich das Brasilin in einer Atmosphäre von reinem Ammoniak nicht, so wie aber atmosphärische Luft Zutritt, oder beim Uebergießen mit Ammoniakflüssigkeit augenblicklich purpurroth; in den alkalischen Lagen löst sich das Brasilin an der Luft mit blutrother Farbe und die wässrige Lösung des reinen Brasilins wird durch Kalkwasser an der Luft roth gefärbt und durch essigsaures Blei gelblich weiß, an der Luft braun werdend, gefällt und reducirt in der Siedehitze salpetersaures Silberoryd und Goldchlorid; beim Erhitzen der Brasilinlösung mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich ohne weitere Gasentwicklung Ameisensäure und in der Flüssigkeit ist nach der Entfernung des schwefelsauren Manganoryduls ein veränderter rother Farbstoff enthalten; dieser bildet sich auch, wenn die Brasilinlösung mit Chromsäure oder gepulvertem saurem chromsaurem Kali in Berührung kommt, unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure und starkem Aufbrausen, und es scheidet sich aus der Flüssigkeit eine Verbindung des veränderten Farbstoffes, welches Brasilein benannt worden ist, mit Chromoryd als dunkelcarmoisinrother Lack ab, welcher sich schon beim Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser unter Abscheidung von Chromoryd zerlegt. Dieses Brasilein unterscheidet sich von dem Brasilin dadurch, daß es nach der von Preissler ausgeführten elementaren Zerlegung der Bleiorydverbindungen 2 Äquivalente Sauerstoff mehr enthält, als dieses; denn das Brasilin ist in der genannten Verbindung nach der Formel  $C_{36}H_{14}O_{12}$ , das Brasilein aber nach der Formel  $C_{36}H_{14}O_{14}$  zusammengesetzt.

### Carminum.

Carmin, Carminstoff, Coccusroth.

Allgemeines. Der reine Farbstoff des Carmins, womit sich auch der Farbstoff anderer Coccus-Arten identisch verhält, wurde von Belle-

tier und Caventou im Jahr 1818 auf die Weise dargestellt, daß sie zuerst die Cochenille durch Behandlung mit Aether vom Fett befreien, dann durch Alkohol kochend erschöpfen, den Weingeist größtentheils abdestilliren, den Rückstand in einem flachen Gefäße langsam verdunsteten, dann in kaltem absolutem Alkohol aufnahmen und die filtrirte Lösung mit ihrem gleichen Volumen Aether vermischten, wobei der Farbstoff niedergeschlagen wird und nach dem Trocknen eine hochrothe, syrupartige Masse oder purpurrothe, krystallinische Körner bildet und sich leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löst; die wässrige Lösung wird durch Säuren rothgelb und durch Alkalien violett gefärbt, aber nicht gefällt, und durch Alaunerdehydrat als ein schöner Lack niedergeschlagen. Preißer stellte den Grundstoff des Coccusrothes aus dem ätherischen (?) Auszug der Cochenille durch Behandeln mit Bleiorhydrat u. s. w., wie beim Virin angegeben worden ist, dar und erhielt ihn in blaßgelben Nadeln, welche durch wiederholtes Waschen mit Aether und Auspressen zwischen Filtrpapier ganz farblos wurden; sie haben einen widerlichen Geschmack und lösen sich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether; sie färben sich schon an der Luft langsam, schneller beim Kochen der Lösung roth, welche letztere dabei rothe Flocken von Carmin fallen läßt; die Lösung im farblosen Zustand wird durch Alkalien unter Bildung eines Niederschlages violett gefärbt und von essigsäurem Blei anfangs weiß, an der Luft aber blau und violett werdend, niedergeschlagen; wird die farblose Carminlösung mit Chromsäure oder saurem chromsaurem Kali erhitzt, so bildet sich eine schön rothe Lösung, welche einen rothen Niederschlag abscheidet; in Mineralsäure löst sich das Carmin mit schön rother Farbe. Das Carmin, wie das Carmin, ist stickstoffhaltig, was auch schon Pelletier bei der elementaren Zerlegung des Coccusrothes fand, nämlich auf 49,33 Kohlenstoff, 6,66 Wasserstoff und 40,45 Sauerstoff auch 3,56 Stickstoff. — Es gehört eigentlich als animalischer Stoff in einen folgenden Abschnitt, ist aber wegen seiner Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen Virin und Brasilin, so wie noch einiger anderen folgenden Farbstoffe, deren Grundstoffe ebenfalls farblos sind, hier angereicht worden.

### Carotinum.

#### Carotin.

Allgemeines. Dieser Farbstoff wurde von Wackenroder durch Ausziehen der gelben Rüben mit Aether, Verdampfen des ätherischen Auszuges, wiederholtes Auspressen zwischen Filtrpapier und Auswaschen mit Ammoniak, nochmaliges Lösen in alkoholhaltigem Aether und gelindes Verdunsten dargestellt. Auch kann man es auf die angegebene Weise aus dem beim Erhitzen des frisch ausgepressten Möhrensaftes sich abscheidenden Coagulum ausziehen und reinigen. Es stellt kleine, rubinrothe, unter dem Mikroscope als vierseitige Tafeln sich zeigende Krystalle dar, hält sich selbst am Sonnenlicht lange unverändert, ist neutral, geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol und auch nur in Aether, wenn es noch ölhaltig ist, weshalb die letzte Krystallisation aus Aether, wenn der Carotin ganz rein sein soll, noch mit Ammoniak gewaschen werden muß; sehr leicht und mit schön gelber Farbe löst es sich in den Oelen, die Lösungen werden aber sehr

schnell durch den Einfluss des Lichtes oder durch das Ranzigwerden des Oeles zerstört; in Essigsäure und den Alkalien ist es nicht löslich, so wie es auch nicht flüchtig ist.

### Carthaminum.

Carthamin, Saflorroth, Carthaminsäure.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff des Saflors wurde zuerst von Dufour und Marchais, später von John und J. W. Döbereiner genauer untersucht und wird auf die Weise isolirt, daß man den Saflor erst mit essigsäurem Wasser so lange behandelt, als dieses noch gelben Farbstoff löst, dann aber mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron auszieht, hierauf in die alkalische Flüssigkeit farbloses und gut ausgewaschenes Baumwollenzeug legt und Citronensaft zusetzt, welcher den Farbstoff niederschlägt, der sich mit der Faser der Baumwolle verbindet; nach dem Auswaschen des Zeuges mit Wasser bringt man es in einer reinen verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, welche den Farbstoff wieder aufnimmt, der nun wieder mit Citronensaft niedergeschlagen, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet wird. Er stellt eine feste pulverige Substanz dar, welche in Masse auf der Oberfläche schön grün und metallglänzend schimmernd, in dünnen Lagen aber schön purpurroth erscheint, im feuchten Zustand sauer reagirt und sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und noch schwieriger in Aether, aber leicht in Alkalien löst, und damit farblose oder gelbe Lösungen bildet, die beim Verdampfen zum Theil krystallisirbar sind und durch Säuren rosenroth gefällt werden. Mit Talkpulver angerieben, giebt das Carthamin die schönste rothe Schminke, welche unter dem Namen Rouge en feuilles, d'Espagne, de Portugal oder végétale bekannt ist. — Das Saflorgelb erhält man im unreinen Zustand, wenn der eingedampfte wässerige Auszug des Saflors in Weingeist aufgenommen, die filtrirte Lösung verdampft und der Rückstand noch einige Male in Weingeist und zuletzt in Aetherweingeist aufgelöst wird; beim Verdampfen dieser letzteren, filtrirten Lösung bleibt der Farbstoff als eine weiche, dunkelbraungelbe, stechend salzig und bitter schmeckende Masse zurück, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether löst; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, wird durch Säuren etwas entfärbt, durch Alkalien rothgelb und durch salzsaures Eisenoryd stark verdunkelt und durch Zinnauflösung und Bleizucker gelb und durch Kupfervitriol olivengrün niedergeschlagen, durch Chlor entfärbt und geht leicht unter Entwicklung eines unangenehmen knoblauchartigen Geruches in die saure Gährung über. — Preissler hat den Grundstoff des Saflorpigmentes ebenfalls isolirt, indem er den schwach alkalischen Auszug des zuvor mit Wasser behandelten Saflors mit Bleiorydhydrat digerirte, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzte und die Flüssigkeit im Vacuo verdampfte; er bildet weiße, bitterlich schmeckende, prismatische Nadeln, und löst sich nur sehr wenig in Wasser, etwas mehr in Weingeist; er wird in der Kälte von Salzsäure weder gelöst, noch gefärbt, von Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst, giebt in seiner wässerigen Lösung mit essigsäurem Blei einen weißen, an der Luft gelb und rosenroth werdenden Niederschlag und wird in Verbindung mit Sauerstoff nur gelb, bei gleichzeitiger Einwirkung von Al-

falien aber roth; Preisser nennt diesen farblosen Stoff, welcher für sich erhitzt schmilzt, aufbläht und unter Entwicklung eines stechenden Geruches zersetzt wird, Carthamin, den aber bei der Einwirkung von Citronensäure aus der rothen alkalischen Flüssigkeit in rothen Flocken sich abscheidenden Stoff Carthamin, welches sich nach der von dem Entdecker angestellten Elementaranalyse von dem Carthamin nur dadurch unterscheidet, daß es 2 Aequivalente Sauerstoff mehr enthält, denn ersteres ist nach der Formel  $C_{26}H_8O_8$ , letzteres nach der Formel  $C_{26}H_8O_9$  zusammengesetzt. Den gelben Farbstoff des Saflors konnte Preisser, nach der angegebenen Methode reducirt, nicht krystallisirbar erhalten; er wird auch in seiner Lösung weder durch Chromsäure, noch durch Schwefelsäure und Braunstein oder Bleihyperoxyd roth und nach der von Preisser angestellten Elementaranalyse kann er als Grundstoff des Saflorrothes betrachtet werden, dem durch Einwirkung von Sauerstoff eine gewisse Menge Kohlenstoff und Wasserstoff entzogen worden ist, da seine Zusammensetzung der Formel  $C_{24}H_8O$  entspricht. — Das Saflorgelb ist als Arzneimittel vorgeschlagen worden.

### Chicinum.

Chicin, Chikaroth.

Allgemeines. Dieses wurde von Boussingault durch Ausziehen des Chikafastes (s. Bd. 1. S. 557) mit Weingeist und Verdampfen als ein glänzendes krystallinisches Pulver erhalten, welches sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und schwierig in Oelen mit rubinrother, in Essigsäure mit dunkelgelber, in Salzsäure mit gelber, in Ammoniak mit pomeranzengelber, in kohlenfauren Alkalien mit rother Farbe löst und in der Hitze und durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt wird.

### Curcuminum.

Curcumin, Curcumagelb.

Allgemeines. Der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel wurde von Vogel und Pelletier auf die Weise gewonnen, daß sie die gepulverte Wurzel mit kochendem Alkohol auszogen und den verdampften Auszug mit Aether behandelten, in welchem er sich löst und beim Verdampfen als eine braungelbe harzige Masse zurückbleibt. Im reineren Zustand lehrte diesen Farbstoff im Jahr 1842 N. Vogel darstellen; man soll nämlich die gepulverte Wurzel durch wiederholtes Behandeln mit kochendem Wasser von allen schleimigen und gummösen Theilen, so wie auch zum Theil vom Extraktivstoff befreien, dann nach dem Trocknen mit Alkohol von 80% auszuziehen, die tiefdunkelbraunrothe Tinktur zur Trockene verdunsten, den dunkelbraunen klebrigen, ätherischen Del, Extraktivstoff, eine Spur von Chlorcalcium und das Curcumin enthaltenden Rückstand mit Aether auszuziehen, in welchem sich nur ersteres und letzteres löst, die Lösung verdunsten, den braunrothen Rückstand, welcher sich durch bloßes Erwärmen nicht vollständig von dem Del trennen läßt, in Weingeist auflösen, die Lösung mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker fällen, den gelbrothen Niederschlag von Curcumin-Bleioxyd mit Wasser vertheilt durch



Schwefelwasserstoff zersetzen, das Filtrat eindampfen und den Rückstand durch Auflösen in Aether und Verdampfen der filtrirten Lösung reinigen. Das so dargestellte Curcumin stellt eine amorphe, nur bei sehr niedriger Temperatur zerreibliche, bei gewöhnlicher Temperatur schon wieder zusammenklebende, zimtbraune Masse dar, welche in dünnen Lagen durchsichtig und bei durchfallendem Lichte tiefroth ist, zerrieben aber ein schön farbiges Pulver darstellt: es scheint nicht krystallisirbar zu sein, schmilzt schon bei  $+ 40^{\circ}$  vollkommen, ist aber nicht flüchtig, wird am Sonnenlicht bleicher und bei lang andauernder Einwirkung der Lichtstrahlen gelblich weiß und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether, auch mit carmoisinrother Farbe in concentrirten, aber nicht in verdünnten Säuren, und sehr leicht und mit brauner Farbe in den Alkalien, aus welchen es durch Säuren als ein gelber Niederschlag wieder abgetrennt wird; schon aus der Wurzel ziehen Alkalien den Farbstoff aus und lassen ihn beim Vermischen mit Säuren sehr rein fallen. Die weingeistige Lösung des Curcumins auf Papier gebracht giebt das als Reagens gebräuchliche Curcumapapier, Charta exploratoria Curcumae, welches man gewöhnlich auf die Weise bereitet, daß man durch einen Auszug von 1 Theil Curcumawurzel mit 6 Theilen Weingeist Streifen von kaltem Papier zieht und diese an der Luft trocknet; es zeigt die eigenthümliche Reaction der in Wasser gelösten Alkalien und alkalischen Erden, so wie der Borsäure, des Bleizuckers und einiger anderen Metallsalze auf das Curcumin, nämlich dasselbe zu bräunen, sehr deutlich und wird daher, besonders sehr häufig auf Alkalien, als Reagens gebraucht; Vogel schlägt das Curcumapapier als Unterscheidungsmittel für Blei- und Uransalze vor, da letztere dasselbe noch mehr verdunkeln und fast schwarzbraun färben. Wird die weingeistige Lösung des Curcumins mit einer weingeistigen Lösung von Borsäure vermengt, so tritt keine Veränderung ein, beim Verdampfen setzt sich aber eine carmoisinrothe Verbindung ab. Durch erhitzte Salpetersäure wird das Curcumin in eine gelbe, in Wasser lösliche Substanz und eine unauslöslliche harzartige, gelbe Masse verwandelt. Man benutzt das Curcumin in der Seiden- und Wollensfärberei und in der Pharmacie und Kochkunst zum Färben, besonders der Fette und Oele, in welchen es auflöslich ist.

### Fustinum.

#### Fustin.

Allgemeines. Der Grundstoff des gelben Farbstoffes des Fiset- oder Fustikholzes (von *Rhus cotinus*) wurde von Preisser auf die Weise dargestellt, daß er die wässrige Lösung des Holzes durch Leimlösung vom Gerbstoff befreite, das Filtrat zur Trockene verdunstete, den Rückstand mit Aether auszog, die ätherische Lösung verdampfte, mit Wasser vermischte, mit Bleiorxydhydrat digerirte, die Bleiorxydverbindung mit Schwefelwasserstoffgas behandelte und das Filtrat im luftleeren Raume verdunstete, wobei er als kleine, weiße Krystalle das Fustin erhielt, welches bitterlich schmeckt, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und von Schwefelsäure mit hellgelber Farbe gelöst wird. Die wässrige Lösung wird an der Luft gelb, von Salpetersäure gelb und von Alkalien

roth gefärbt und von schwefelsaurem Eisenoxyd dunkelolivengrün und von Bleizucker weiß gefällt.

### Gentisinum.

Gentisin, Gentisinsäure, Gentianin (zum Theil; vergl. auch dieses).

Allgemeines. Der Farbstoff der rothen Enzianwurzel wurde zuerst von Trommsdorff als ein vom Gentianin verschiedener Körper entdeckt und dieses von Lecomte bestätigt; man erhält ihn, wenn man den eingedampften ätherischen Auszug der Wurzel mit Alkohol von 80% behandelt, den filtrirten Auszug abdestillirt und weiter verdunstet, den krystallinischen Rückstand mit kleinen Mengen Aether auswäscht und so oft aus Alkohol umkrystallisirt und mit Aether und Alkohol wäscht, bis man geschmacklose Krystalle erhält (Trommsdorff); oder man zieht die Wurzel mit Alkohol aus, verdunstet die Tinctur, behandelt den Rückstand mit Wasser, trocknet das hierin Unlösliche, löst dieses in der geringsten Menge kochendem Alkohol, wäscht den auskrystallisirten Stoff mit Aether und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Das Gentisin bildet seibenglänzende, schwefelgelbe Nadeln, ist geschmacklos und neutral, löst sich nach Trommsdorff wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nach Lecomte in 5000 Theilen kaltem Wasser, in 500 Theilen kaltem und 90 Theilen kochendem Alkohol von 30° und in 2000 Theilen Aether, in verdünnten Säuren und in Alkalien und giebt mit diesem goldgelbe, krystallisirbare, leicht lösliche Verbindungen; das Gentisin soll nach Trommsdorff die kohlen-sauren Alkalien zersetzen, während nach Lecomte die alkalischen Lösungen des Gentisins durch Kohlen-säure zersetzt werden und dieses sich in weißen, nach dem Trocknen gelb werdenden Flocken ausscheidet. Nach Trommsdorff ist das Gentisin unzersezt flüchtig, nach Lecomte aber bei + 250° noch nicht zersezbar, bei + 300° nur zum Theil flüchtig, während der größere Theil schmilzt und zersezt wird; von den starken concentrirten Mineralsäuren wird es nur schwierig angegriffen.

### Haematoxylinum.

Haematinum; Hämatoxylin, Hämatin, Blauholzroth.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff des Campecheholzes wurde zuerst von Chevreul untersucht und auf die Weise dargestellt, daß er das geraspelte Holz mit lauwarmem Wasser erschöpfte, den wässrigen Auszug verdunstete, den Rückstand mit Alkohol von 0,803 spec. Gewicht auszog, die filtrirte Lösung abdestillirte, den Rückstand mit Wasser verdünnte und die Flüssigkeit der Krystallisation überließ, die gebildeten Krystalle aber mit kaltem Alkohol abwusch und durch Umkrystallisation reinigte. Erdmann, welcher das Hämatin noch näher untersuchte und auch elementarisch zerlegte, zieht das käufliche Campecheholzertract, welches zuvor zur Verhütung des Zusammenballens mit einer bedeutenden Quantität Sand vermengt wird, in mehrtägiger Digestion mit dem 5- bis 6fachen

Volumen Aether aus, destillirt die helle ätherische Lösung bis auf einen kleinen Theil ab, vermischt den syrupdicken Rückstand mit einer gewissen Quantität Wasser (da er für sich zu einer gummiartigen Masse eintrocknet) und läßt die Flüssigkeit in einer lose bedeckten Schale einige Tage stehen, wo dann beim richtigen Verhältniß des zugefügten Wassers des Hämatorolin sich in Krystallen abscheidet, die man durch Auspressen und Waschen mit kaltem Wasser reinigt. Sowohl die Mutterlauge und das Waschwasser giebt beim Verdunsten noch eine Quantität Hämatorolin, als auch das ausgezogene Extrakt, welches mit dem abdestillirten Aether so oft extrahirt und weiter behandelt wird, als die Ausbeute noch lohnend ist.

Chevreul beschreibt das Hämatorolin als eine in kleinen, glänzenden, gelbrothen Schüppchen und Körnern krystallisirende Substanz, und betrachtet es als einen wirklichen Farbstoff, der in dem Holze mit der Faser auf dieselbe Weise verbunden sei, wie er sich beim Färben der Zeuge mit der Faser verbindet; aber schon Kuhlmann wies durch ein höchst sinnreiches und doch ganz einfaches Experiment nach, daß er ein Drydationsprodukt sei, wie sich schon aus der sich vermehrenden Verdunkelung des Campecheholzes an der Luft ergibt; er setzte nämlich eine concentrirte Abkochung des Holzes mit Zink und Salzsäure in Berührung, wobei sich bei allmählicher Uebergehung der Farbe der Abkochung in Braun und Gelb kleine weißgraue Krystalle abschieden, die an der Luft braunroth wurden; auch die Flüssigkeit färbte sich unter Sauerstoffabsorption wieder roth und setzte Krystalle ab. Die Ungewißheit, ob die sich zuerst abscheidenden Krystalle der reducirte Farbstoff oder eine Zinkoxydverbindung sei, wurde nicht beseitigt, aber durch die späteren Untersuchungen Erdmanns, welcher das Hämatorolin im reinen Zustand nur für eine Farbstoff gebende Substanz erklärte, die durch die gleichzeitige Einwirkung von Basen und Sauerstoffgas die schönen Farben erzeuge und endlich in eine braune, in Wasser lösliche Substanz verwandelt werde, und durch die neuesten Untersuchungen Preissers über das Brasilin, Santalin, Carthamin u. s. w. ist es wohl gewiß worden, daß Kuhlmann auf die angegebene Weise reducirtes Hämatorolin erhielt.

Die Eigenschaften des Hämatorolins sind am genauesten von Erdmann ermittelt worden; nach diesem krystallisirt es in blasgelben oder honiggelben, aber von aller Beimischung von Roth freien, durchsichtigen, stark glänzenden, einige Linien langen, vierseitigen, rechtwinkligen Säulen mit schiefer Endfläche oder zweiflächiger Zuschärfung, welche im zerriebenen Zustande ein weißes oder blasgelbes Pulver darstellen; es hat einen intensiv süßholzartigen, sehr lange anhaltenden, aber gar nicht abstringirenden oder bitteren Geschmack, wie Chevreul angiebt, und entläßt schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystallwasser, wird besonders in der Nähe von Schwefelsäure trübe und giebt nach und nach den größten Theil seines gebundenen Wasser ab; wird es sogleich auf  $+ 100^{\circ}$  erhitzt, so schmilzt es in dem Krystallwasser zu einer röthlichen Masse, die nach dem Erstarren beim Zerreiben ihre Farbe fast gänzlich wieder verliert; es kann überhaupt zwei Hydrate bilden, nämlich bei der gewöhnlichen Krystallisation nimmt es 8 Misch.-Gew. Wasser und beim Erkalten einer in der Siedhize gesättigten Lösung des Hämatorolins in einer verkorkten Flasche nur 3 Misch.-Gew. Wasser auf. Am Sonnenlicht und selbst in hermetisch verschlossenen Röhren oder im luftleeren Raum wird das Hämatorolin röthlich, beson-

ders wenn es zerrieben ist, ohne dabei in seiner Zusammensetzung verändert zu werden; noch schneller wirkt das Licht auf dasjenige Hämatorilin, welches nur 3 Misch.-Gew. Wasser enthält, indem dieses sich schon am gewöhnlichen Tageslicht bald fleischfarben und am Sonnenlicht in wenigen Minuten färbt. Das Hämatorilin löst sich nur sehr langsam und wenig in kaltem Wasser, sehr leicht und in großer Menge aber in siedendem Wasser, auch in Alkohol, weniger in Aether; die kalt bereitete wässerige concentrirte Lösung hat eine blasse Strohfarbe, die heiß bereitete eine gelbe Farbe und beide Lösungen sind sehr empfindlich gegen ammoniakalische Dämpfe, welche sie schon in der geringsten Menge purpurfarbig oder roth färben, während reines Sauerstoffgas gar nicht darauf wirkt; auch andere basische Körper färben schon in sehr geringen Mengen die Lösungen des Hämatorilins dunkel, wie z. B. das gewöhnliche Filtrirpapier wegen eines geringen Gehaltes an einem alkalischen Körper dieses veranlaßt; diese gefärbten Lösungen geben beim Krystallisiren mehr oder minder rothgelb oder braungelb gefärbte, nach vorheriger Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas aber ungefärbte Krystalle; am Licht färbt sich die Lösung nur tiefer gelb, aber nicht roth. Von den Säuren, mit Ausnahme der stark oxydirend wirkenden, wird das Hämatorilin nur wenig verändert, so daß sich seine gelbrothe Lösung in verdünnter Schwefelsäure und die purpurrothe in Salzsäure verdampfen lassen und beim Krystallisiren fast unverändertes Hämatorilin geben; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braungelber Farbe und bei sofortiger Verdünnung mit Wasser bildet sich eine Flüssigkeit, welche noch das eigenthümliche Verhalten der wässerigen Lösung gegen Kali (s. unten) zeigt; beim längeren Stehen der schwefelsauren Lösung, besonders in gelinder Wärme, giebt sie beim Sättigen mit Kali einen bräunlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, und beim stärkeren Erhitzen wird es in eine schwarze, in verdünnter Schwefelsäure unlösliche, in reinem Wasser aber etwas und mit brauner Farbe lösliche Substanz verwandelt; Haulenblasenlösung giebt mit Hämatorilinlösung eine schwach weißliche Fällung, die beim Erhitzen verschwindet, bei der Abkühlung aber wieder grauweiß hervortritt. In Chromsäure löst sich das Hämatorilin unter heftigem Aufbrausen zu einer braunen Flüssigkeit, die nichts mehr von jenem enthält; durch Chlor wird die wässerige Lösung des Hämatorilins gelblich braun gefärbt und beim Verdampfen der Flüssigkeit wird diese dunkelbraungelb und setzt schwarze Häute ab, die sich in Ammoniak und Kali lösen, daraus aber nicht durch Säuren niedergeschlagen wird. Mit mehreren Basen giebt das Hämatorilin bei Abschluß der Luft ungefärbte Verbindungen, bei Zutritt der Luft färben sie sich aber blau oder roth; so giebt Barytwasser in einer Lösung des Hämatorilins in luftfreiem Wasser im ersten Augenblick einen weißen oder blaßblauen Niederschlag, der an der Luft bald dunkelblau und später braunroth wird und keine Kohlensäure enthält; Kali bringt bei Luftabschluß nur eine helle veilchenblaue Färbung der Lösung hervor, bei gleichzeitigem Zutritt der Luft wird diese aber zuerst von den Rändern aus purpurroth, dann braungelb und zuletzt schmutzig braun; die blaue Kaliverbindung ist in absolutem Alkohol unlöslich und scheidet sich in schwarzblauen Flocken ab, wenn man die beiden Lösungen von Kali und Hämatorilin in absolutem Alkohol zusammengießt; minder kräftig, aber dem reinen Kali ähnlich wirkt das kohlen saure Kali; neutrales und basi-

sches essigsaures Bleioryd geben in den Hämatoryllösungen weiße, an der Luft bald blau werdende und beim Trocknen dunkelblau erscheinende Niederschläge; salpetersaures Silberoryd wird fast augenblicklich und schon in niederer Temperatur, Goldchlorid nur allmählig, in der Hitze aber rasch, salpetersaures Quecksilberorydul und reines Quecksilberoryd nur theilweise und Bleioryd beim längeren Stehen von der Hämatoryllösung reducirt, aber nicht Platinchlorid und Quecksilberchlorid; schwefelsaures und essigsaures Kupferoryd bilden in der Lösung anfangs schmutzig grünlich graue, aber schnell schön dunkelblau und kupferglänzend, beim Trocknen bronzefarbig und metallglänzend werdende Niederschläge, Zinnchlorür einen rosenrothen, nicht veränderlichen, Eisenalaun erst nach einiger Zeit einen geringen, schwarz violetten und Chlorbarium erst nach einiger Zeit einen rothen Niederschlag mit rother Färbung der Flüssigkeit, was auch Alaun, aber keinen Niederschlag verursacht. Wird das Hämatoryllin unter einer geräumigen Glocke neben eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit gestellt, so färbt es sich ohne bedeutende Vermehrung seines Gewichtes dunkelpurpuroth; diese Veränderung erfolgt vollständiger, wenn man das Hämatoryllin mit Ammoniakflüssigkeit übergießt, wobei es sich anfangs mit rosenrother, später mit prachtvoller Purpurfarbe löst und diese Farbe bei Luftabschluß unverändert erhält; beim Verdampfen dieser Lösung im luftleeren Raum krystallisirt unverändertes Hämatoryllin heraus und eine tief rothgefärbte Mutterlauge bleibt zurück; die rein purpurfarbene Lösung in Ammoniak wird durch Essigsäure nur gelb gefärbt, aber nicht gefällt. Setzt man aber die ammoniakalische Lösung der Einwirkung der Luft aus, so wird sie unter Absorption von Sauerstoffgas immer tiefer roth und zuletzt fast undurchsichtig schwarzroth und wird sie in dem dunkelkirchrothen Zustand mit Essigsäure vermischt, so erhält man einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenorydhydrates und giebt beim Verdampfen dieser Lösung unter vorsichtigem Ersatz des entweichenden Ammoniaks violett schwarze Körner, die sich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe lösen und in dieser Lösung durch Essigsäure braunroth gefällt werden; sie sind eine Verbindung von Ammoniak mit verändertem Hämatoryllin, Hämatein von Erdmann benannt; dieselbe Veränderung erleidet das Hämatoryllin mit kohlensaurem Ammoniak. Das Hämatein wird beim Trocknen dunkelgrün und metallisch glänzend, ist in dünnen Schichten roth durchscheinend, wird durch Zerreiben heller und rein roth und löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser mit gelbbrauner Farbe; beim schnellen Verdunsten der kochend bereiteten Lösung scheidet sich das Hämatein in metallisch glänzenden, schmutzig grünen Blättchen ab, welche beim Umrühren unter sinken und durch neue ersetzt werden; beim Verdampfen auf einem kleinen Raum scheidet sich der Hämatein entweder in krystallinischen Körnern aus oder erstarrt zu einer gallertartigen rothbraunen Masse, welche beim Zertheilen im Wasser in kleine, glimmernde, krystallinische Blättchen zerfällt; es löst sich auch in Alkohol, weniger in Aether mit bernsteingelber Farbe. Von Kalilauge wird das Hämatein anfangs mit blauer, später roth und braun werdender und in Ammoniak mit purpurrother, an der Luft braun werdender Farbe gelöst; von Salpetersäure wird es anfangs mit purpurrother, bald gelb werdender Farbe, von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure mit rother, beim Verdünnen mit Wasser gelb werdender Farbe und von concentrirter

Schwefelsäure mit braunrother Farbe aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser aber größtentheils wieder als ein gelbbraunes Pulver abgeschieden; am reichlichsten löst es sich in Essigsäure; aus seiner Lösung in Wasser, wird es, selbst bei Gegenwart von Essigsäure von den Blei- und Kupfersalzen blau niedergeschlagen. Das Hämatorysin und Hämatein werden beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen zerseht, entwickeln keine ammoniakalischen Produkte und hinterlassen eine voluminöse Kohle; beide unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung dadurch, daß ersteres mehr Wasserstoff und weniger Sauerstoff enthält und letzteres aus diesem dadurch gebildet wird, daß 3 Aequivalente Sauerstoff aufgenommen werden, von denen aber 2 Aequiv. sich mit Wasserstoff zu Wasser verbunden haben; hierin unterscheiden sich beide Stoffe von den von Preißer an dem Brasilin und Brasilein, Quercitrin und Quercitein gemachten Beobachtungen, bei deren Umänderung, resp. Bildung immer nur Sauerstoff gebunden, aber kein Wasser abgeschieden wird und die Umwandlung des Hämatorylins in Hämatein ein dem Essigsäurebildungsproceß ähnlicher ist, in welchem das Ammoniak die Stelle des Platinmohrs vertritt (Fr. Döbereiner). Es geht hieraus hervor, wie es auch schon Erdmann beobachtete, daß eine durch Ammoniak und Sauerstoff geröthete Lösung von Hämatorysin durch Schwefelwasserstoffgas entfärbt und beim Verdunsten der Flüssigkeit reines Hämatorysin wieder krystallisirt erhalten wird, daß aber Hämatein durch Schwefelwasserstoff nicht in Hämatorysin verwandelt werden kann. — Erdmann giebt für die Zusammensetzung des Hämatorylins und des Hämateins folgende Formeln:

Hämatorysin, bei + 100° getrocknet	= C <sub>40</sub> H <sub>17</sub> O <sub>15</sub>
„ krystallisirt und lufttrocken	= C <sub>40</sub> H <sub>17</sub> O <sub>15</sub> + 8 HO
„ über Schwefelsäure getr.	= C <sub>40</sub> H <sub>17</sub> O <sub>15</sub> + 3 HO
Hämatein	= C <sub>40</sub> H <sub>15</sub> O <sub>18</sub>
Hämateinammoniak	= C <sub>40</sub> H <sub>15</sub> O <sub>16</sub> + 2 H <sub>3</sub> N + HO.

### Luteolinum.

Luteolin, Waugellb.

Allgemeines. Ist in allen Theilen von Reseda Luteola enthalten und wurde zuerst von Chevreul durch Sublimation in theils langen, durchsichtigen, blaßgelben, theils kürzeren dunkelgelben Nadeln erhalten, löst sich mit blaßgelber Farbe in Wasser, Alkohol und Aether, mit goldgelber Farbe in Alkalien und Kalkwasser und mit Orangefarbe in concentrirter Salpetersäure, wird in seiner wässerigen Lösung von Bleizucker, essigsaurem Kupferoxyd und Alaun gelb und von schwefelsaurem Eisenoxyd grünlich braun niedergeschlagen, in seiner Lösung in Alkalien bald grünlich und bräunlich gefärbt und ist ein Bestandtheil des Schüttgelbes. — Behandelt man nach Preißer das Waudekock mit Bleiorxydhydrat, zerseht die in Wasser vertheilte Bleiorxydverbindung mit Schwefelwasserstoffgas und verdunstet das Filtrat im luftleeren Raum, so erhält man das Luteolin in weißen, anfangs süßlich, hinterher bitterlich schmeckenden Schüppchen, welche sich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether lösen und beim Erhitzen in goldgelben Nadeln krystallisiren; durch Alkalien und alkalische Erden wird die farblose Lösung des Luteolins dunkelgelb gefärbt und allmählig sezt sich der gelbe Farbstoff ab; durch Eisenvitriol wird ein blaßgrün-

licher, an der Luft bräunlich olivengrün und durch essigsaures Blei ein weißer, an der Luft gelb werdender Niederschlag in der Luteolinlösung erzeugt; es löst sich mit gelber Farbe in Schwefelsäure und wird durch Salpetersäure dunkel gefärbt. Wird der Baudekott mit etwas Chromsäure, oder saurem chromsaurem Kali behandelt, so setzt sich beim Erkalten die goldgelbe Umänderung des Luteolins, das Luteolein ab.

### Morinum.

Morin, Gelbholzgelb.

Allgemeines. In dem Holze von Morus oder Broussonetia tinctoria entdeckte schon Chevreul zweierlei Farbstoffe; wird nämlich der wässerige Auszug des Gelbholzes concentrirt und der Ruhe überlassen, so scheiden sich Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden, wo sie gelbe, kurze, zusammengehäufte Nadeln bilden, bitter schmecken, mit Kalkwasser gebräuntes Curcumapapier wieder gelb färben und sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether lösen; die heiß bereitete wässerige Lösung läßt beim Erkalten krystallinische Flocken fallen und wird durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases roth, durch concentrirte Schwefelsäure intensiver gelb, durch Salpetersäure unter Trübung röthlich und durch Alkalien und alkalische Erden schön gelb gefärbt, durch Alaunlösung grünlich gelb, durch Leimlösung getrübt und durch schwefelsaures Eisenoryd graugrün gefärbt und gefällt, aber nicht durch essigsaures Kupferoryd verändert; in verschlossenen Gefäßen erhitzt, schmelzen die Krystalle und es destillirt anfangs eine gelbe Flüssigkeit über, (die beim Erkalten in rothgelben Nadeln anschießt und durch schwefelsaures Eisenoryd rein grün gefärbt wird), später entwickeln sich Wasserdämpfe, brenzliches Del und Gasarten und es hinterbleibt sehr wenig Kohle; durch kochende Salpetersäure werden sie in Dralsäure verwandelt. Aus dem in dem Inneren des Gelbholzes vorkommenden fleischfarbigen Pulver zog Chevreul durch Aether eine Substanz aus, die beim Verdampfen des Aethers ebenfalls krystallisirte, durch Waschen mit Wasser aber fast farblos erhalten werden kann und durch schwefelsaures Eisenoryd granatroth gefärbt wird. Preißer erklärt diese farblosen Krystalle für wirkliches Morin, die goldgelben aber für Morein und stellte ersteres auf dieselbe Weise wie das Lutolin dar, wobei er glänzende, weiße oder nur schwach gelbliche, blätterige Krystalle von süßlich bitterem Geschmack erhielt; es löst sich in Wasser und wird in dieser Lösung an der Luft durch Sauerstoffabsorption gelb, auch mit gelber Farbe in Mineralsäuren und wird durch Eisenvitriol granatroth gefärbt und durch essigsaures Blei weiß gefällt; bei der Erhitzung sublimirt es in gelben Nadeln. Beim längeren Kochen seiner wässerigen Lösung an der Luft, noch schneller aber durch Behandlung mit Chromsäure, scheidet sich beim Erkalten Morein ab, welches goldgelbe, sublimirbare, deutlich sauer reagirende, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und auch in Säuren mit dunklerer Farbe lösliche, durch Alkalien orange gefärbt, von Eisenvitriol dunkelgrün und von Bleizucker gelb gefärbt werdende Schüppchen bildet, die allmählig noch mehr Sauerstoff absorbiren und rothbraun werden.

## Quercitrinum.

## Quercitrin, Quercitrongelb, Quercitronsäure.

Allgemeines. Auch der Farbstoff der Quercitronrinde wurde von Chevreul zuerst dargestellt, von Bolley näher untersucht und elementarisch zerlegt, seine wahre Natur jedoch von Preisser ermittelt. Nach Chevreul soll man die Quercitronabkochung erst durch Leimlösung von dem eisengrünenden Gerbstoff und dem braunen Farbstoff befreien und dann das Filtrat vorsichtig concentriren, wobei sich kleine, leichte, glänzende, dem Musivgold ähnliche, blasgelbe Schuppen absetzen, die schwach sauer reagiren, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber wenig in Aether lösen, von Schwefelsäure mit grünlich gelber Farbe gelöst werden und beim Erhitzen zum Theil flüchtig sind; die wässrige Lösung röthet sich an der Luft und wird von Schwefelsäure orangeroth, von Alkalien grünlich und von Alaun schön gelb gefärbt und unter olivengrüner Färbung der Flüssigkeit von schwefelsaurem Eisenoryd olivengrün und von Zinnchlorür, eisigsaurem Kupferoryd, Bleizucker und kohlenensaurem Kali (wenn sie zuvor mit Maunlösung vermischt war) gelb niedergeschlagen, aber nicht von Hausenblasenlösung verändert. Bolley zieht die Rinde mit Alkohol von 0,84 spec. Gewicht im Verdrängungsapparat aus, fällt den Gerbstoff durch Leim oder Kalk, verdampft das Filtrat und reinigt den Farbstoff durch wiederholtes Auflösen in Weingeist, Vermischen der Lösung mit Wasser und Verdampfen, wobei er ein schwefel- oder chromgelbes, zum Theil krystallinisches, an der Luft unveränderliches Pulver erhielt, das geruchlos und schwach-bitter ist, sich in 400 Theilen kochendem Wasser und 4 bis 5 Theilen absolutem Alkohol löst, in der Auflösung sauer reagirt, Barytwasser neutralisirt, beim Verdampfen dieser Lösung aber zerfällt wird, in der Hitze sich wie der von Chevreul dargestellte Farbstoff verhält und mit Braunstein und schwefelsäurehaltigem Wasser erhitzt Ameisensäure entwickelt. Preisser fällt die wässrige Abkochung der Quercitronrinde mit Leim und behandelte das Filtrat erst mit wenig Bleiorydhydrat, so lange noch eine schmutzigbraune Verbindung entsteht und bis die Flüssigkeit rein goldgelb ist, dann aber mit mehr Bleiorydhydrat, und die neu entstehende glänzend gelbe Verbindung nach dem Auswaschen mit Wasser und Vertheilen in reinem Wasser mit Schwefelwasserstoffgas, worauf er das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet. Das so dargestellte Quercitrin bildet weiße Nadeln, hat einen süßlichen, hintennach bitterlichen Geschmack, und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, die wässrige Lösung färbt sich an der Luft langsam hellgelb, setzt krystallinische, gelblich weiße Flocken ab und wird zuletzt ganz dunkelgelb und im farblosen Zustand durch Mineralsäuren gelb und durch Alkalien und alkalishe Erden dunkelbraungelb gefärbt und durch Bleizucker weiß gefällt; dieser Niederschlag löst sich in sauerstoffreicher Luft unverändert trocken, wird aber an der Luft bald gelb. Beim längeren Kochen der wässrigen Lösung wird das Quercitrin in Quercitrein verändert, welches sich in vielen kleinen gelben Krystallen abscheidet, weit schwerlöslicher in Wasser ist und durch eisigsaures Bleioryd orange gelb niedergeschlagen wird. Das Quercitrein enthält 4 Aequiv. Sauerstoff mehr als das Quercitrin und verbindet sich mit einem ganzen Aequivalent Bleioryd, während das Quercitrin auf eine gleiche Anzahl Kohlenstoff- und



Wasserstoffäquivalente nur 1 Aequiv. Bleioryd aufnimmt. Preiffer fand nämlich das Quercitrin nach der Formel  $C_{32}H_{15}O_{14}$ , das Quercitrein aber nach der Formel  $C_{32}H_{15}O_{13}$  zusammengesetzt, welche letztere Formel der von Bolley gefundenen sich nähert, welcher die Zusammensetzung des Farbstoffes der Quercitronrinde durch  $C_{15}H_8O_4 + HO$  ausdrückt.

### Rhamninum.

Rhamnin, Rhamnusgelb.

Allgemeines. In den Früchten der Rhamnus-Arten ist ein gelber Farbstoff enthalten, den Chevreul zuerst genauer untersuchte und ihn flüchtiger Natur hielt. Kane fand im Jahr 1843 bei den Untersuchungen der persischen Beeren (von Rhamnus tinctoria) zweierlei Farbstoffe, von denen der eine, das Chrysothammin, in der größten Menge in den größeren, volleren, olivengrünen, wahrscheinlich vor der völligen Reife gepflückten Beeren, der andere aber, das Kanthorhammin, in den kleineren, dunkelbraunen, zusammengeschrumpften, wahrscheinlich zu stark getrockneten oder überreif gesammelten Beeren vorkommt und ein Oxydationsprodukt des Chrysothammins verbunden mit Wasser ist. — Das Chrysothammin wird auf die Weise gewonnen, daß man die unreifen Beeren mit Aether auszieht und die ätherische Lösung verdunsten läßt. Es krystallisirt in goldgelben, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten Nadelchen, löst sich wenig in heißem Wasser, leichter in Alkohol und sehr reichlich in Aether und ist neutral; so wohl die wässrige, wie die weingeistige Lösung wird beim Kochen zerfällt, indem sich Kanthorhammin bildet; die geistige Lösung giebt mit Bleizucker einen reichlichen gelben Niederschlag, der 2 Aequiv. Bleioryd enthält und durch Bleiessig einen andern Niederschlag, der 3 Aequiv. Bleioryd auf dieselben Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffelemente enthält. Das Kanthorhammin wird entweder durch Kochen der wässrigen Lösung des Chrysothammins erhalten oder durch Extraktion der Beeren mit kochendem Wasser dargestellt; es löst sich in Wasser mit dunkelolivengelber Farbe und bleibt beim Verdampfen als eine dunkle extraktartige, in Weingeist, aber nicht in Aether lösliche Masse zurück, deren Wassergehalt sich schwierig bestimmen läßt, da sie über Schwefelsäure im Vacuo scheinbar ganz trocken und pulverisirt wird, beim Erhitzen bis zu  $+100^\circ$  schmilzt und fortwährend Wasser abgiebt und endlich bei  $+175^\circ$  die Zerlegung eintritt. Kane fand das Kanthorhammin bei  $+160^\circ$  getrocknet aus Chrysothammin  $+2$  Aequivalente Sauerstoff und 1 Aequiv. Wasser, bei  $+100^\circ$  getrocknet  $+2$  Aeq. Wasser und nur im Vacuo getrocknet  $+15$  Aequiv. Wasser und die zweifachbasische Bleiorydverbindung  $+3$  Aequiv. Wasser, die dreifachbasische aber  $+6$  Aequiv. Wasser zusammengesetzt, wie sich aus folgenden von Kane ermittelten Formeln ergibt:

Chrysothammin,	bei $+100^\circ$ C. getrockn.	=	$C_{25}H_{11}O_{11}$ .
"	mit Bleizucker gefällt	=	$C_{25}H_{11}O_{11} + 2 P6O$ .
"	mit Bleiessig gefällt	=	$C_{25}H_{11}O_{11} + 3 P6O$ .
Kanthorhammin,	bei $+160^\circ$ C. getrockn.	=	$C_{25}H_{12}O_{14}$ .
"	bei $+160^\circ$ C. "	=	$C_{25}H_{12}O_{14} + HO$ .
"	im Vacuo "	=	$C_{25}H_{12}O_{14} + 15 HO$ .
"	mit Bleizucker gefällt	=	$C_{25}H_{12}O_{14} + 2 P6O + 3 HO$ .
"	mit Bleiessig gefällt	=	$C_{25}H_{12}O_{14} + 3 P6O + 6 HO$ .

Preisser digerirte die persischen Beeren im zerstoßenen Zustand mit Aether, destillirte den grüngelben Auszug bis auf  $\frac{1}{2}$  ab, vermischte den Rückstand mit Wasser, fällte mit wenig Bleiorydhydrat erst eine braungelbe Verbindung und, nach Abscheidung dieser, mit mehr Bleioryd, zersetzte den ausgewaschenen glänzend gelben Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas und verdampfte das Filtrat im luftleeren Raum, wobei er ein gelblich weißes, krystallinisches Pulver erhielt, welches nach dem wiederholten Auswaschen mit Aether und Auspressen zwischen Filtrpapier fast völlig weiß wurde; dieser Stoff, welcher Rhamnin benannt wurde, hat einen bitteren Geschmack und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und wird sowohl in seiner Lösung an der Luft, als auch durch Säuren gelb und durch Alkalien und alkalische Erden dunkelbraun gefärbt, durch Einwirkung von Salpetersäure, Chromsäure, saures chromsaures Kali oder Schwefelsäure und Braunstein in Rhamnein verwandelt, welches sich als dunkelgelbes krystallinisches Pulver absetzt, sauer reagirt und mit Bleioryd, Kalk, Thonerde u. s. w. orangegelbe Salze bildet, an der Luft aber unter allmählicher Aufnahme von Sauerstoff roth und braun wird.

### Rheinum.

Rhein, Rhabarberstoff, Rhabarbersäure; Rhabarbergelb.

Allgemeines. Die Rhabarber ist der Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen, um das wirksame Princip derselben darzustellen und in seinen Eigenschaften zu untersuchen, jedoch ist man bis jetzt nur so weit gekommen, daß sie wie die Enzianwurzel ein gefärbtes bitteres Princip und einen geschmacklosen krystallisirbaren Farbstoff enthalte. Trommsdorff war der erste, der auf ein besonders wirksames Princip der Rhabarber hindeutete, jedoch lieferte erst Pfaff eine genauere Untersuchung dieser Wurzel und erhielt durch Auflösen des wässerigen, zuvor durch nochmaliges Lösen in Wasser und Verdampfen gereinigten Extractes in absolutem Alkohol und Verdampfen der geistigen Lösung eine dunkelbraune, glänzende, widerlich riechende Masse, die er Rhabarberstoff nannte; auch Ridolfi erhielt durch Fällen der geistigen Rhabarbertinktur mit Bleizucker, Kochen der vom überschüssigen Blei getrennten Flüssigkeit mit Magnesia, Abdampfen, Ausziehen mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung einen eigenthümlichen Stoff, der jedoch nicht näher beschrieben ist; Hornemann zeigte 1822, daß der von Pfaff dargestellte Rhabarberstoff noch eine geringe Menge Harz und Gerbsäure, die ihm durch Aether entzogen werden könnten, und außerdem noch Schleimzucker und gerbstoffhaltigen Extractivstoff enthalte, so wie auch der von Henry unter dem Namen Rhabarbarin oder Caphopikrit beschriebene Stoff sich nicht vollständig in Aether löse und durch Behandlung der eingedampften ätherischen Lösung mit gewöhnlichem Weingeist ein Harz aufgelöst werde, während eine nur in absolutem Alkohol und Aether lösliche neutrale Substanz zurückbleibe, die er Rheumin nannte. Nani und Carpenter zogen durch Behandlung der Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Versetzen der Abkochung mit wenig überschüssigem Aeskali, Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol, Verdampfen der Lösung, Neutralisiren des Rückstandes mit Schwefelsäure und Abdampfen zur Trockene eine Substanz aus, welche sie ebenfalls Rhabarbarin nannten, von dem aber Brandes nachwies,

daß es aus schwefelsaurem Kalk, harzigem Rhabarbergelb und noch etwas Extraktivstoff bestehe. Waudin, Buchner und Herberger beschäftigten sich ebenfalls mit der Untersuchung der Rhabarber, konnten aber zu keinem sicherern Resultaten gelangen, bis in der neueren Zeit Brandes, Geiger und Dulk durch ihre Untersuchungen mehr Licht über zwei Bestandtheile der Rhabarber verbreiteten.

Brandes stellte den von ihm Rhabarbergelb oder Rhabarbersäure benannten Stoff auf die Weise dar, daß er die gepulverte Wurzel mit Aether auszog, den ätherischen Auszug bis auf einen geringen Rückstand verdunstete, diesen der Ruhe überließ, die nach einigen Tagen ausgeschiedenen, kleinen, körnigen, bräunlichgelben Krystalle zwischen Papier auspreßte, dann in kochendem Alkohol von 75% löste, erkalten ließ und öfters umkrystallisirte. Geiger gab zur Darstellung dieses Stoffes mehrere Vorschriften; entweder soll man das kalt bereitete weingeistige, vollkommen vom Weingeist befreite Extrakt in sehr vielem kaltem Wasser aufnehmen, das hierin Unlösliche in kochendem Wasser aufnehmen und das sich beim Erkalten abscheidende Rhabarbergelb so oft in kochendem Wasser lösen, bis es durch Eisenoxydsalz nicht mehr die Reaction der Gerbsäure zeigt, dann in absolutem Alkohol auflösen, die geistige Lösung vollkommen verdunsten und den Rückstand in absolutem Aether aufnehmen, bei dessen Verdunsten der Stoff rein zurückbleibt; oder man soll das trockene geistige Extrakt in so viel Wasser lösen, bis Trübung entsteht, die Flüssigkeit mit so viel verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vermischen, als ein schnell zusammenballender Niederschlag entsteht, diesen mit kaltem Wasser waschen und ihn wie zuvor behandeln; oder man soll die ziemlich verdünnte trübe wässrige Lösung des Rhabarberextraktes mit Ammoniak im Ueberschuß vermischen und dann zu der blutrothen Flüssigkeit so viel Alaunlösung setzen, als noch ein Niederschlag entsteht, den ausgewaschenen Niederschlag mit so viel verdünnter Schwefelsäure behandeln, bis die rothe Farbe verschwunden ist und das abgeschiedene Rhabarbergelb wie zuvor mit absolutem Alkohol und absolutem Aether behandeln; oder man soll die bis zur starken Trübung verdünnte Lösung des geistigen Extraktes mit ziemlich viel Salpetersäure vermischen, die Flüssigkeit unter öfterem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur 4 Monate lang sich überlassen, dann das Ganze mit so viel Wasser vermischen, daß die Trübung verschwindet, den jetzt pulverigen Niederschlag mit Wasser zu einem Brei zerrühren, mit kaltem Wasser so lange auswaschen, bis dieses nicht mehr merklich sauer schmeckt, dann ihn im getrockneten Zustand so lange mit Aether behandeln, als dieser noch bedeutend gelb gefärbt wird, die ätherische Lösung mit frisch gefälltem und noch feuchtem Bleioxydhydrat digeriren und dann das Filtrat verdunsten. Das auf die Weise dargestellte Rhabarbergelb bildet kleine körnige und warzenförmig zusammengelassene Krystalle, die getrocknet auch dem bewaffneten Auge nur als ein Pulver von unbestimmter Form erscheinen; es ist von orangegelber Farbe, trocken geruchlos, feucht von rhabarberartigem Geruch und hat keinen besonderen Geschmack, weder einen bitteren, noch einen rhabarberartigen, ist luftbeständig und löst sich in 1000 Theilen kaltem und 60 Theilen kochendem Wasser, in 140 Theilen kaltem und 112 Theilen kochendem absolutem Alkohol und in ohngefähr 300 Theilen Aether, in kalter Schwefelsäure ohne Zersetzung mit dunkelrother, später

violetter Farbe und in reinen und kohlenfauren Alkalien mit dunkelrother Farbe; die heiß bereitete wässrige Lösung reagirt sauer (nach Brandes ist sie neutral) und läßt beim Erkalten den größten Theil des aufgelösten Rhabarbergelbes als eine extraktartige Masse fallen, die kalte wird nicht durch Cyaneisenkalium und wenig durch Metallsalze verändert; die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid braun und durch Bleizucker rothgelb gefärbt und nach einiger Zeit hellroth niedergeschlagen; die alkalische Lösung wird durch Alaunlösung, Zinnlösung und Bleizucker roth, durch Chlorbarium gelb oder rothbraun, durch Kupfervitriol blau und durch schwefelsaures Eisen hellbraun niedergeschlagen. Das Rhabarbergelb schmilzt in der Hitze zu einer orange gelben, später rothbraun werdenden Masse und verflüchtigt sich zum Theil in gelben Dämpfen, welche sich zu einem gelben krystallinischen Anflug vereinigen, zum Theil wird es ohne Ammoniakbildung zerfest; durch erhitzte Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe gelöst und Salpetersäure kann ohne Zersetzung des Rhabarberins darüber abdestillirt werden und auch Chlor scheint nicht darauf einzuwirken. Die elementare Zusammensetzung des Rhabarbergelbes ist von Brandes und Leber ermittelt und nach der Formel  $C_{25}H_{19}O_{19}$  gefunden worden. — Jonas machte die Beobachtung, daß der gelbe krystallinische Abfag in den zur Auffammlung der Tinctura Rhei aquos. dienenden Gefäßen Rhabarbergelb sei, welches erst mit kaltem Wasser abgespült und dann in der nöthigen Menge concentrirter Schwefelsäure aufgenommen wird, bis sich Alles mit dunkler Sandelholzfarbe gelöst hat, worauf man die Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch das Rhabarbergelb niedergeschlagen und durch Auswaschen gereinigt wird. — Henry machte im Jahr 1836 noch ein Verfahren bekannt, wonach er eine dem Rhabarbergelb sehr ähnliche Substanz durch Behandeln der gepulverten Wurzel im Deplacirungsapparat mit Aether, Verdunsten des ätherischen Auszuges und Verdampfen im luftleeren Raum erhielt, die er Rhein nannte, nach dem oben Angeführten aber kein reiner Pflanzenstoff sein konnte.

Dulk machte in neuerer Zeit mehrere Versuche, den bitteren und wirksamen Stoff der Rhabarber zu isoliren, indem er von der Meinung geleitet wurde, daß das Rhabarbergelb von Brandes und Geiger nicht ein Edukt sondern ein Produkt sei; es gelang ihm, durch Behandlung der zerschnittenen Wurzel mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak, Digestion der Auszüge mit kohlenfaurem Baryt, bis alles Ammoniak entfernt ist und die helle Flüssigkeit nicht mehr durch Eisensalze grün gefärbt wird, Zersetzen des Filtrates mit Fluorsiliciumgas, Schütteln der verdampften Flüssigkeit mit Ammoniakweingeist, Verdampfen des Filtrates, Lösen des Rückstandes in Wasser, Abfiltriren von der unlöslichen Rhabarbersäure, Füllen des Filtrates mit basisch essigsaurem Bleioryd, Zersetzen des ausgewaschenen und in Weingeist vertheilten Niederschlages durch Schwefelwasserstoffgas und Verdampfen des Filtrates eine rothgelbe, zähe, mit Krystallen untermengte hygroskopische Substanz zu erhalten, die er Rhein nennt, nach Rhabarber riecht und schmeckt und sich in Wasser, Aether und vorzüglich leicht in starkem Alkohol mit rothgelber Farbe und saurer Reaction löst, von Alkalien mit roth brauner und von Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst, aus dieser aber wieder mit gelber Farbe gefällt wird, purgirend wirkt, in der Hitze hellgelbe, nach Rhabarber

riechende Dämpfe entwickelt und mit Flamme verbrennt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, daraus aber beim Verdünnen mit Wasser als Rhabarbersäure niedergeschlagen wird. Es ist jedoch noch sehr zweifelhaft, ob dieses der wahre Bitterstoff der Rhabarber ist, es scheint vielmehr der Grundstoff (wohl auch schon zum Theil verändert) der Rhabarbersäure oder ein wirkliches Produkt, mit unzersehten Stoffen der Rhabarber vermengt, zu sein, wenn man bedenkt, daß ein so mächtiges Agens, wie die Kieselfluorwasserstoffsäure, bei seiner Darstellung ins Spiel gekommen ist und wohl auch der Schwefelwasserstoff, nach Analogie der von Preisser reducirten Farbstoffe, eine Rolle spielen mag.

Dem Rhabarbergelb sehr ähnliche oder hiermit identische Stoffe sind 1) das von Hornemann aus der Wurzel von *Rheum rhaponticum* dargestellte Rhaponticin, welches er auf die Weise erhielt, daß er das wässerige Extrakt der Wurzel so lange mit Wasser vermischte, als noch Trübung entstand, das ausgeschiedene gelbe Pulver nach dem Auswaschen mit schwachem Weingeist in kochendem absolutem Alkohol löste und das heiße Filtrat der Abkühlung überließ, wobei er eine gelbe, glänzende, schuppig krystallinische, geruchs- und geschmacklose, wenig in Wasser und kaltem Weingeist, leicht in absolutem Alkohol und auch in Aether, Oelen und Alkalien lösliche, aus der neutralen weingeistigen Lösung durch Wasser, salpetersaures Quecksilberoxydul, Goldchlorid und Platinchlorid fällbare, in der Hitze sich zersetzende und durch Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört werdende Substanz erhielt, 2) das von Geiger aus der Wurzel von *Rumex patientia* ganz nach Art der Rhabarbersäure erhaltene Rumicin, welches sich fast gar nicht von diesem unterscheiden soll, und 3) das von Herberger aus der Wurzel von *Rumex obtusifolius* erhaltene und schon oben unter den Extraktiv- und Bitterstoffen angeführte Lapathin.

### Santalinum.

#### Santalin, Sandelroth.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff des Sandelholzes wurde zuerst von Pelletier untersucht und auf die Weise dargestellt, daß er entweder den geistigen Auszug des Holzes nur verdunstete oder einen ammoniakalischen Auszug desselben mit Salzsäure fällte, wobei eine gelbe, im durchfallenden Licht blau erscheinende Flüssigkeit über dem Niederschlag erhalten wurde. Das so gewonnene Santalin stellt eine dunkelrothe, in Masse zum Theil glänzend grün erscheinende harzartige Substanz dar, ist ohne Geruch und Geschmack und löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in Essigsäure und in sauerstoffreichen ätherischen und fetten Oelen; die weingeistige Lösung wird durch Verdünnung mit Wasser gelb und hinterläßt dann beim Verdampfen im luftleeren Raume einen gelben, an der Luft roth werdenden Rückstand, und giebt mit Zinnchlorür einen purpurothen, mit Bleisalzen einen violetten, mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen dunkelvioletten, mit Quecksilberchlorid einen scharlachrothen und mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothbraunen Niederschlag. Es schmilzt bei  $+100^{\circ}$ , und wird in höherer Temperatur ohne ammoniakalische Produkte, so wie auch durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure zer-

setzt. Pelletier fand das Santalin aus 75,03 Kohlenstoff, 6,57 Wasserstoff und 18,6 Sauerstoff bestehend, was der Formel  $C_{20}H_{10}O_4$  entsprechen würde. — Preisser stellte den Grundstoff des Santalins auf die Weise dar, daß er den ätherischen Auszug des Sandelholzes mit Bleiorxydhydrat digerirt, die entstehende Bleiverbindung in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet; das Santalin bildet dann ein weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser, Alkohol und Aether löst, an der Luft aber so wohl für sich, als in seinen Lösungen, so wie auch durch Alkalien und Säuren in den rothen Farbstoff, das Santalein übergeht, welches man beim Kochen der wässerigen Santalinlösung an der Luft und nach dem Erkalten in rothen, feinen Nadeln erhält. — In dem Barwood und Camwood, zwei Hölzern, die in England häufig zum Färben benützt werden und beide nach Afzelius von *Baphia nitida* abstammen, aber an verschiedenen Stellen der afrikanischen Küste gesammelt werden, fand Preisser einen dem Santalin ganz identischen Stoff.

### Spiraeainum.

#### Spiräain, Spiräengelb.

Allgemeines. Der gelbe Farbstoff der Blumen von *Spiraea ulmaria* ist in neuerer Zeit von Löwig und Weidmann untersucht und auf die Weise dargestellt worden, daß man die Blumen mit Aether erschöpft, den ätherischen Auszug mit Wasser vermischt, den abgeschiedenen unreinen Farbstoff in heißem Alkohol auflöst, das sich beim Erkalten des Filtrates abscheidende Fett entfernt, die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet und den Farbstoff durch mehrmaliges Lösen in heißem Alkohol reinigt. Das Spiräain bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether, in den Alkalien (sogar in den kohlenfauren Alkalien und beim Erwärmen mit Austreibung der Kohlenensäure) und ohne Zerlegung in kalter Schwefelsäure löst und daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen wird; die weingeistige Lösung ist im concentrirten Zustand dunkelgrün, im verdünnten gelb, reagirt sauer und wird durch Barytwasser, schwefelsaure Thonerde und Brechweinstein gelb, durch essigsaures Bleiorxyd carminroth, beim Trocknen schwarz werdend, durch Eisenorydsalze dunkelgrün, durch Eisenorydsalze schwarz, durch ammoniacalische Zinkorydsalze gelb und im Ueberschuß von Ammoniak löslich, durch Kupferorydsalze grasgrün, durch salpetersaures Silberoryd-Ammoniak schwarz und durch salpetersaures Quecksilberorydul erst hellbraun und dann dunkelbraun niedergeschlagen, aber nicht durch die Chloride des Quecksilbers, Goldes und Platins verändert; die alkalischen Lösungen lassen beim Sättigen mit Säuren unveränderten Farbstoff fallen, bräunen und zerfallen sich aber an der Luft. Das Spiräain wird in höherer Temperatur zerlegt, von kalter concentrirter Salpetersäure aufgelöst und erst durch längeres Kochen zerlegt, giebt mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt Ameisensäure und Kohlenensäure und zerlegt sich bei der Einwirkung von Brom unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und einer eigenthümlichen aus mehreren Verbindungen bestehenden Masse. Löwig und Weidmann fanden das freie und das an Bleiorxyd gebundene Spiräain gleich zusammengesetzt, entwickelten aber

aus den erhaltenen Resultaten eine falsche Formel; indem sie aus 59,94 Kohlenstoff, 5,14 Wasserstoff und 34,92 Sauerstoff die Formel  $C_{10}H_8O_6$  berechneten, während sie nach den gefundenen Resultaten berechnet  $C_{10}H_8O_7$  geben müßte.

### Flechtenfarbstoffe.

**Allgemeines.** In den zur Bereitung des Lackmus, der Orseille und des Persios (s. Bd. 1. S. 690 ff.) dienenden Flechten finden sich stickstofffreie organische Materien, welche bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak roth oder blau gefärbte stickstoffhaltige Verbindungen geben, welche die färbenden Bestandtheile der genannten Farbstoffe sind. Bis jetzt hat man aus den Flechten selbst, aus welchen jene Farbstoffe bereitet werden, drei Stoffe ausgezogen, die sehr merkwürdigen Veränderungen unterworfen werden können.

**Erythrinum, Erythrin und Pseudoerythrinum, Pseudoerythrin.**

In der *Parmelia Roccella* und *Lecanora tartarea* wurden von Heeren diese zwei Stoffe aufgefunden; das Erythrin erhält man nach diesem auf die Weise, daß man die Flechte nur mit heißem, aber nicht mit kochendem Alkohol auszieht, den Auszug mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt, bis zum Sieden erhitzt und so lange mit feingepulverter Kreide vermischt, bis der gebildete Niederschlag sich zu Flocken vereinigt hat, worauf man die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat erkalten läßt und das sich abscheidende feine bräunliche Pulver durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle reinigt; oder man zieht die Flechte mit Ammoniakflüssigkeit aus, fällt den Auszug mit Chlorcalcium und übersättigt die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit schwach mit Salzsäure, wobei das Erythrin niederschlägt und durch Behandlung mit Alkohol und thierischer Kohle gereinigt wird. — Das Pseudoerythrin erhält man nach Heeren auf die Weise, daß man die Flechte mit kochendem Alkohol auszieht und die Flüssigkeit dann derselben Behandlung mit Kreide u. s. w. unterwirft.

Das Erythrin bildet nur ein röthliches Pulver von kaum krystallinischem Ansehen, ist geruch- und geschmacklos, luftbeständig, in der Hitze zum Theil flüchtig, zum Theil aber, ohne Bildung von Ammoniak, zersezbar und löst sich fast gar nicht in kaltem, aber in 174 Theilen kochendem Wasser, in 22,5 Theilen kaltem und 2,3 Theilen siedendem Alkohol von 89%, gar nicht in Aether und nur schwierig in Terpenhöl; es wird auch von Schwefelsäure aufgenommen, durch Wasser daraus aber etwas verändert niedergeschlagen, giebt mit Salpetersäure eine gelbe und mit Essigsäure eine unveränderte Lösung, wird von Salzsäure gar nicht angegriffen, von äzenden und kohlenfauren Alkalien unverändert aufgelöst und von Ammoniak mit orangewerdender Farbe aufgenommen, beim Verdampfen im luftleeren Raum aber unverändert wieder abgeschieden. Wird aber das Erythrin bei abgeschlossener Luft, am besten in einem Destillirapparat, mit reinem oder, noch besser, mit kohlenfaurem Ammoniak gekocht, bis alles Ammoniak entfernt ist, so wird es in eine eigenthümliche Substanz verwandelt, die Erythrinbitter benannt worden ist und die man auf die Weise erhält, daß man die Flüssigkeit von dem beim Erkalten sich ab-

scheidenden unveränderten Erythrin abgießt und verdunstet, wobei man eine bräunliche, bittere, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, extraktartige Masse erhält, die sich zwar beim wiederholten Auflösen in Wasser und Verdunsten dunkler färbt, aber keinen Absatz bildet. Wird hingegen das Erythrin oder auch das schon gebildete Erythrinbitter in einem enghalsigen Kolben mit der 20fachen Menge Wasser und etwas Ammoniak übergossen in gelinder Wärme digerirt, so färbt sie sich schon nach einigen Minuten gelblich, dann bräunlich und nach 24 Stunden blutroth und weinroth; wird nun diese weinrothe Flüssigkeit bis zur anfangenden Trübung verdunstet und dann mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, so scheidet sich ein Niederschlag, der beim Trocknen castanienbraun und durch Reiben gelb und metallglänzend wird und sich weder in Wasser, noch in Ammoniak, aber in Kallilauge mit purpurrother Farbe und in Alkohol löst; wird diese weingeistige Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Ammoniak übergossen, so hinterbleibt eine gelbe Substanz und es löst sich ein neuer Farbstoff, das Erythrinroth, mit violettrother Farbe auf und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als ein dunkelrothes, ins Violette ziehende, wenig in Wasser, gar nicht in Aether, aber leicht und mit prächtig violetter Farbe in Alkalien lösliches Pulver, dessen ammoniakalische Lösung zwar durch Schwefelwasserstoff seine Farbe verliert, sie aber beim Kochen wieder erhält.

Das Pseudoerythrin, welches von Schunck auch in Variolaria Lactea entdeckt und elementarisch untersucht wurde, krystallisirt in großen farblosen, schneeweißen Blättern und Nadeln, schmilzt für sich bei  $+ 120^{\circ}$  und erstarrt darauf in Tropfen, welche bei der Berührung in Blätter zerfallen, löst sich fast gar nicht in kaltem, reichlich in heißem Wasser, in 5 Theilen Alkohol von 60%, in Aether und alkalischen Flüssigkeiten; die heiße wässerige Lösung und die übrigen Lösungen färben sich an der Luft braun, die ammoniakalische nach und nach weinroth, und geht langsam in Erythrinroth über, ohne zuvor erst die Zwischenstufe von Erythrinbitter durchzugehen; nach Schunck löst es sich auch in Barytwasser und giebt damit gekocht kohlen-sauren Baryt, vielleicht auch Orcin (?). Es ist von Liebig und später von Kane, welcher es aber Erythrin nennt (s. Nachfolgendes) untersucht worden, die gleiche Resultate erhielten, welche unten angegeben sind.

Kane beschäftigte sich später mit der Untersuchung der beiden Stoffe; er erhielt durch Behandlung der Flechte mit heißem Alkohol, Verdampfen des Auszuges zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit kochendem Wasser und Abkühlen der filtrirten Lösung eine Menge der Vorsäure ähnliche Krystalle, welche er identisch fand mit dem Pseudoerythrin Heeren's, aber Erythrin benannte und an ihm die von Heeren verneinte Eigenschaft beobachtete, daß es schon beim bloßen Stehen seiner heißen wässerigen Lösung an der Luft in reines Erythrinbitter von süßem und bitterem Geschmack übergehe. Wird das von dem Erythrin (Kane's) durch Behandeln mit kochendem Wasser befreite geistige Extrakt in verdünnter Kallilauge aufgenommen, die helle alkalische Lösung durch Salzsäure zerlegt, der ausgewaschene Niederschlag in schwachem Ammoniakwasser aufgelöst, die Lösung mit salzsaurem Kalk vermischt, der etwa entstehende Niederschlag abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt, so erhält man nach Kane das Erythrin als Niederschlag, welches



gewaschen und getrocknet ein gelbes oder grünliches Pulver darstellt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien löst und beim längeren Kochen mit Wasser eine nur bittere und braungefärbte Auflösung bildet, die nun Erythrinbitter oder Amarythrin enthält und beim längeren Stehen an der Luft nach und nach krystallinisch wird und in einen neuen Körper verwandelt wird, der von Kane mit dem Namen Telerythrin bezeichnet worden ist. Kane stellt über die Zusammensetzung dieser verschiedenen Stoffe die Hypothese auf, daß das Erythrin durch Aufnahme von 6 Aequivalenten Sauerstoff 3 Aequiv. Wasserstoff verliere und sich in Erythrin verwandele, das Amarythrin eine höhere Oxydationsstufe des Erythrins sei und das Amarythrin bei seiner Umänderung in Telerythrin wiederum 8 Aequivalente Sauerstoff aufnehme, wovon 3 Aequiv. zur Bildung und Abscheidung von Wasser erforderlich seien. Diese Hypothese hat aber wenig Werth, da selbst Kane die Beobachtung machte, daß man zuweilen beim Behandeln des weingeistigen Extractes der Flechte mit Wasser, besonders aber beim längeren Kochen nur wenig Krystalle von Erythrin erhalte und selbst schon gebildete Erythrinkrystalle beim nochmaligen Erhitzen mit der Flüssigkeit, in welcher sie sich gebildet hatten, nach dem Erkalten nur in sehr geringer Menge wieder zum Vorschein kommen, ohne daß Kane die Ursache dieser Erscheinung, die vielleicht der von Schunck beobachteten Umwandlung des Lecanorins in Kohlensäure und Orcin analog ist, ermittelte. Gewiß verdient dieser Gegenstand eine neue, umfassende Untersuchung, wozu schon Liebig aufgefordert hat, um die von Kane und Heeren beobachteten Anomalien vollkommen aufzuhellen.

#### Lecanorium, Lecanorin.

Dieser Stoff wurde von Schunck aus den Farbeflechten und besonders denjenigen, welche *Variolaria Lactea* enthalten, auf die Weise dargestellt, daß er sie mit Aether auszog, die ätherische Lösung zum Theil abdestillirte oder sogleich offen verdunstete und den beim Erkalten sich bildenden Brei von feinen, grünlich gefärbten Krystallen durch Abwaschen mit kaltem Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigte, wo dann das Lecanorin vollkommen weiße Krystalle bildete; es löst sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht in Aether und Essigsäure und auch in allen wässerigen Alkalien und alkalischen Erden, aus welchen es unmittelbar nach der Lösung unverändert niedergeschlagen wird; bleiben aber diese Lösungen nur bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erhitzt man die Lösung bis zum Sieden, so wird das Lecanorin zerlegt; die Lösung giebt dann mit Säuren keinen Niederschlag mehr, es entsteht aber hierdurch ein starkes Aufbrausen von gebildeter und durch das Alkali gebundener Kohlensäure und in der Flüssigkeit ist eine Substanz enthalten, die Schunck identisch fand mit dem von Robiquet in der *Variolaria dealbata* entdeckten Orcin (s. unten); diese Umänderung des Lecanorins in Orcin findet auch schon beim längeren Kochen der reinen wässerigen Lösung statt und bei der trocknen Destillation wird bei vorsichtiger Erhitzung ebenfalls Kohlensäure und Orcin gebildet. Die weingeistige Lösung des Lecanorins giebt mit Bleiessig einen weißen Niederschlag und mit Ammoniak vermischt der Luft ausgesetzt eine prachtvolle rothe Färbung der Flüssigkeit, bedingt durch die Bildung von Orcin (s. unter Orcin).

Nochleder und Heldt fanden das Lecanorin auch in *Evernia prunastri* (*Lichen prunastri* Linn., *Parmelia prunastri* Ach. *Lobaria*

prunastri Hoffm.), aus welcher sie es durch nur einige Minuten andauern des Maceriren mit ammoniakalischem Weingeist in einem verschlossenen Gefäße, Sättigen der durchgeseihten und mit  $\frac{1}{3}$  Wasser vermischten Flüssigkeit mit Essigsäure, mehrmaliges Umkrystallisiren des ausgeschiedenen flockigen Niederschlages aus Alkohol und Lösen der Krystalle in Aether und Verdunsten der Lösung darstellten. Sie fanden an dem erhaltenen krystallisirten Körper alle Eigenschaften des Lecanorins, außerdem aber noch die, daß die kochend gefällte Lösung des Lecanorins in absolutem Alkohol durch bis zur Sättigung eingeleitetes trockenes salzsaures Gas und nachheriges längeres Erwärmen im Wasserbad beim Vermischen mit Wasser eine schwarzgrüne Substanz niedersinken läßt, die an kochendes Wasser Pseudoerythrin abgibt, welches beim Erkalten in glänzenden, irisirenden Blättchen anschießt, und von ihnen als eine Verbindung von Lecanorin (oder vielmehr in diesem Falle die Stelle einer Säure einnehmend, also von Lecanorinsäure) mit Aethyloryd oder als Lecanoräther betrachtet wird, was in der That dadurch bestätigt wird, daß das in Barytwasser gelöste Pseudoerythrin beim Zersetzen mit einigen Tropfen Kalilauge in der Wärme Alkohol entläßt und in der Flüssigkeit Orcin enthalten ist.

Schunck fand in den von ihm untersuchten Flechten noch zwei andere krystallisirbare Stoffe; der eine, welcher in seinen Eigenschaften mit dem von Heeren beschriebenen Pseudoerythrin übereinstimmt, ist in geringer Menge dem Lecanorin beigemischt und kann von diesem durch Behandeln mit kochendem Wasser getrennt, leichter aber auf die Weise dargestellt werden, daß man die Flechten mit siedendem Alkohol erschöpft, die Auszüge verdunstet und den Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, bei dessen Erkalten er sich abscheidet. Der andere Stoff ist wahrscheinlich mit dem von Robiquet in der Variolaria dealbata neben Orcin entdeckten Stoffe identisch, weshalb wir ihn auch Variolarin nennen wollen; nach Schunck wird es erhalten, wenn die zuerst durch Aether erschöpften Flechten mit Alkohol ausgekocht werden; nach dem Erkalten scheidet sich eine krystallinische, durch grünlichen Farbstoff verunreinigte Materie ab, die beim Waschen mit Aether rein und weiß wird, aus Alkohol umkrystallisirt in sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln anschießt, Lackmus röthet, ohne Zerlegung nicht schmelzbar ist, sich nicht in Aether löst, aber von Alkalien leicht aufgenommen und daraus durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen wird. Eine ähnliche Substanz erhielt auch Schunck aus einer Flechte, die an einem feuchten Orte längere Zeit gelegen zu haben schien und sonst keine Spur von Lecanorin enthielt.

#### Orcinum, Orcin, Orcinzucker.

Das Orcin wurde zuerst von Robiquet durch Behandeln der getrockneten und gepulverten Variolaria dealbata mit kochendem Alkohol, Filtriren des abgekühlten Auszuges, Verdampfen des Filtrates, Lösen des Rückstandes in kochendem Wasser und Verdampfen der wässerigen Lösung zur Syrupconsistenz gewonnen, wo es in braunen Nadeln krystallisirt und durch Lösen in Wasser, Fällen mit Bleiessig, Zersetzen des ausgewaschenen und in Wasser oder Alkohol vertheilten Niederschlages durch Schwefelwasserstoffgas und Verdampfen des Filtrates gereinigt wird. Nach Schunck erhält man es aus dem Lecanorin dadurch, daß man dieses bis zur Sättigung in Barytwasser löst und die Lösung bis zum Sieden erhitzt; beim Verdampfen der von dem gleichzeitig gebildeten kohlenfauren Baryt abfil-

trirten Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz schießt das Orcin in großen, regelmäßigen, quadratischen, immer schwach gelblichröthlich gefärbten Prismen an, welche in ammoniakfreier Luft unveränderlich sind, bei  $+ 100^{\circ}$  schmelzen und flüssig werden und im wasserfreien Zustand nach Dumas bei  $+ 290^{\circ}$  ohne Rückstand in Form einer syrupdicken Flüssigkeit überdestilliren, die an der Luft Wasser anzieht und mit Wasser zusammengebracht nach und nach wieder krystallinisch wird; es löst sich in Wasser und Alkohol und die wässrige Lösung hat einen bestimmten süßen Geschmack, geht aber nicht mit Hefen vermischt in Gährung über; sie wird von keinem Metallsalz, außer von Bleieisig, gefällt, womit sie einen weißen Niederschlag giebt, der bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine sauer reagirende Flüssigkeit giebt, die neben Essigsäure reines Orcin enthält; die alkalischen Lösungen des Orcins bräunen sich an der Luft, die ammoniakalische wird aber dabei nach und nach tief dunkelblutroth und aus dieser Flüssigkeit schlägt Essigsäure ein braunrothes Pulver nieder, welches Orcein genannt wird; dieses löst sich in Ammoniak mit dunkelblutrother, in den fixen Alkalien mit violettrother Farbe auf und wird daraus durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen, die ammoniakalische Lösung durch Schwefelammonium gelbbraun, die kalische Lösung schwarzbraun gefärbt und beide Flüssigkeiten nehmen an der Luft ihre ursprüngliche Farbe wieder an und die rein ammoniakalische Auflösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und den Bleisalzen tief dunkelschwarzrothe Niederschläge; das Orcein wird sowohl durch Kochen mit fixen Alkalien als auch bei der trocknen Destillation unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Das Orcin ist von Dumas, Will, Schunck, und Robiquet und das Orcein von Dumas elementarisch zerlegt worden und die Bildung des letzteren aus ersterem wird von Liebig in der Weise erklärt, daß das Orcin in wasserfreiem Zustande 1 Aequivalent Ammoniak und 5 Aequivalente Sauerstoff aufnimmt und 1 Aequiv. Orcein und 5 Aequiv. Wasser gebildet werden.

Robiquet erhielt durch unmittelbare Behandlung der Variolaria dealbata mit kochendem Alkohol eine Flüssigkeit, die außer fertig gebildetem Orcein noch eine andere krystallisirbare Substanz enthält, welche sich beim Erkalten des Filtrates in feinen weißen Nadeln abschied, ohne Reaction auf Pflanzenfarben ist, sich in den Alkalien löst, ohne damit bei dem Zutritt der Luft einen rothen Farbstoff zu bilden, in der Hitze nicht schmilzt und dabei unter Rücklassung von Kohle eine weiße krystallinische Substanz giebt; Liebig macht dabei aufmerksam, daß es möglich wäre, das Lecanorin auch durch Sieden mit Weingeist in Orcein zu verwandeln, daher das bei dieser Behandlung der Flechte auftretende Orcein erst ein Produkt sei, welches sich aus dem eben erwähnten krystallinischen Stoff, der vielleicht mit dem Lecanorin identisch oder ihm doch sehr nahe verwandt ist, gebildet werde. In dem mit Wasser ausgezogenen geistigen Extrakt der Variolaria dealbata fand Robiquet noch einen dritten krystallisirbaren Stoff, den er Variolarin nennt, der aber nicht zu den Farbstoffen oder farbstoffbildenden Stoffen zu gehören scheint und auch von Thomson zu den Fettarten gerechnet wird; jener erhielt es durch Behandlung des zurückbleibenden Extractes mit Aether, in welchem es sich löst und beim Verdunsten des Aethers in weißen, mit einer grünlichen Mutterlauge umgebenen Nadeln erhalten und durch Waschen mit wenig kaltem Aether und

Alkohol gereinigt wird; es löst sich sonst ziemlich leicht in diesen Flüssigkeiten, ist leicht schmelzbar, verflüchtigt sich ohne Rückstand und giebt dabei ein farbloses, stark und angenehm riechendes Del und eine krystallinische Substanz, welche von dem Variolarin nicht verschieden sein soll.

Als ebenfalls in Flechten vorkommende und gewissen Umänderungen unterworfenen Farbstoffe reihen wir hier noch das Parmelin und Uenin an.

**Parmelinum.** Parmelin, Vulpulin, Parmelgelb, Chrysophansäure.

Schrader entdeckte in *Lichen parietinus* einen gelben Farbstoff, der von Bebert auch in der *Evernia vulpina* aufgefunden wurde und beim Erkalten der geistigen Lösung in langen, büschelförmig vereinigten Blättchen krystallisirt, leicht schmilzt, nach Herberger zum Theil unzersezt flüchtig ist, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, von Schwefelsäure unter theilweiser Zersetzung mit carminrother, von Kali mit derselben, später violetten Farbe und von kohlenfauren Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen, durch Säuren wieder gelb abgeschieden, von Zinnchlorür und essigsaurem Blei gelb niedergeschlagen wird und sich beim längeren Kochen mit Wasser in eine rothe, krystallisirbare, in heißem Wasser, Alkohol, Aether, und Oelen und mit rother Farbe in Alkalien lösliche, und durch Zinnsalz und Bleizuckerroth gefällt werdende Substanz verwandelt. Dieser Farbstoff ist ganz neuerdings von Kochleder und Heldt einer neuen Untersuchung unterworfen und auf die Weise dargestellt worden, daß sie die Flechte in einem verschlossenen Gefäße einige Minuten mit Ammoniak- oder Kali-haltigem Weingeist in Berührung setzten, dann die Flüssigkeit durchseiheten, das Filtrat mit Essigsäure sättigten, die sich ausscheidenden gelben Flocken mit Wasser auswuschen, nochmals in weingeistiger Kalilösung aufnahmen und durch Essigsäure sättigten, dann auswuschen, bei  $+ 100^{\circ}$  trockneten und in der geringsten Menge absolutem Alkohol in der Siedhitze lösten; beim Erkalten scheidet sich der gelbe Farbstoff, den sie Chrysophansäure nannten, aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Chrysophansäure bildet sternförmig gruppirte oder verfilzte, gelbe, goldglänzende Nadeln, ist in verschlossenen Gefäßen zum Theil unzersezt in gelben Nadeln sublimirbar und löst sich wenig mit gelber Farbe in kaltem Aether und Alkohol und mit rother Farbe in Alkalien, in reichlicher Menge in diesen kochenden Flüssigkeiten und besonders in letzteren mit prächtig rother Farbe der Lösung, welche durch Säuren wieder gelb gefällt wird; die Lösung in Aetzkalilauge kann verdunstet werden und scheidet bei einer gewissen Concentration die Kaliverbindung in blauen ins Violette ziehenden, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslichen Flocken aus; die ammoniakalische Lösung hinterläßt beim Verdunsten reine Chrysophansäure. Die Verbindungen mit Baryt und Bleioryd sind in Wasser unlöslich und werden schon durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlenensäure zerlegt. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Chrysophansäure in einen rothen Körper verwandelt, der sich in Ammoniak mit prachtvoll violettrother Farbe löst und beim Kochen dieser Lösung mit Kali unter Entwicklung von Ammoniak in eine in Wasser unlösliche violette Substanz verwandelt wird. Die Chrysophansäure ist von Kochleder und Heldt elementarisch zerlegt worden (s. Anhang zu den Flechtenfarbstoffen).

## Usninum, Usnin.

Das Usnin wurde im Jahr 1843 von Knop durch Ausziehung der *Usnea florida* mit Aether und Verdunsten des ätherischen Auszuges in feinen, schwefelgelben, bei 200% schmelzenden, aber nicht flüchtigen, in Wasser unlöslichen Prismen erhalten. Heldt und Rochleder fanden es bald darauf auch in *Usnea barbata* Fr., *Ramalina calicaris* Fr. und *Lichen rangiferinus* E., vermengt mit einem anderen gelben Farbstoff, von dem es durch Auflösen in Alkohol und Krystallisation gereinigt wurde; sie erhielten es in feinen, verfilzten, silberglänzenden, schwach gelblichen Nadeln, welche geschmacklos sind und sich bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig in Alkohol und Aether lösen; die kochende geistige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag; beim Kochen seiner alkalischen Lösung bildet sich nach und nach eine rothe, durch Essigsäure gelblich und harzig gefällt werdende, und beim längeren Kochen eine braune, durch Säuren in braunen, mit Bleioryd verbindbaren Flocken gefällt werdende Flüssigkeit. Es ist von beiden letzteren elementarisch zerlegt worden und obgleich es sich von dem Lecanorin in seiner Zusammensetzung nur wenig unterscheidet, so giebt es doch kein Drein (s. Anhang zu den Flechtenfarbstoffen).

## Anhang zu den Farbstoffen aus Orseille und Lactmus.

Kane fand in der in England vorkommenden Orseille vier Farbstoffe, von welchen er die beiden ersteren Alphaorcein und Betaorcein bezeichnet, da sie sich nur durch ihre verschiedene Sauerstoffäquivalente unterscheiden. Das Alphaorcein ist das Drein von Robiquet; Kane beschreibt es als ein schön rothes, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol und Alkalien sehr leicht lösliches Pulver; die geistige Lösung wird durch Wasser und die wässrige durch Neutralsalze nach Art der Seifenlösung gefällt; die alkalische Lösung giebt mit Kochsalz einen Niederschlag und giebt mit den Metallsalzen schöne Lacke, die jedoch beim Trocknen schlechter werden. Das Betaorcein kann nahe 1 Aequiv. Ammoniak absorbiren und wird dadurch violett, verliert es jedoch schon wieder bei + 100°. Den dritten Farbstoff nennt er Azocerithrin; es löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, aber mit weinrother Farbe in Alkalien und wird aus dieser Lösung nicht durch Säuren, jedoch durch Metallsalze gefällt; es ist stickstoffhaltig und kann betrachtet werden als eine Verbindung von Erythrin mit 16 Aequiv. Sauerstoff und 1 Aequiv. Ammoniak. Den vierten Farbstoff nennt er Erythroleinsäure; sie ist halbflüssig, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, gar nicht in Terpenhöl löslich, giebt mit Alkalien schön rothe Lösungen und wird hieraus durch Säuren und Neutralsalze, so wie auch durch Metallsalze in schönen Lacken niedergeschlagen; sie kann betrachtet werden als Roccellsäure, in der 2 Aequiv. Wasserstoff durch 2 Aequiv. Sauerstoff vertreten werden oder als Erythrolein + 4 Aequiv. Sauerstoff.

In dem Lactmus fand Kane ebenfalls vier Farbstoffe; das Erythrolein ist halb-, bei + 58 ganzflüssig, nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether mit rother Farbe, gar nicht in Terpenhöl, aber leicht in Ammoniak mit Purpurfarbe löslich, giebt mit Metallsalzen purpurothe Lacke und wird in der Hitze zerstört; es kann betrachtet werden als Erythroleinsäure — 4 Aequiv. Sauerstoff. Das Erythrolitmin ist ein

rein hellrothes Pulver, kaum in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol mit tiefrother Farbe löslich, krystallisirt beim Erkalten seiner heiß gesättigten geistigen Lösung in glanzlosen, tiefrothen, weichen Körnern, löst sich in concentrirter Kalilauge mit blauer Farbe, giebt mit Ammoniak eine unlösliche blaue Verbindung und wird in seiner heißen geistigen Lösung von Metallsalzen in purpurrothen Lacken niedergeschlagen; das Erythrolitmin kann betrachtet werden als Erythroleinsäure + 4 Aequiv. Sauerstoff. Das Azolitmin ist ein dunkelbräunlichrothes, in Wasser wenig, in Alkalien mit Lackmusfarbe lösliches Pulver; die ammoniakalische Lösung giebt mit den Metallsalzen Niederschläge, die je nach ihrem Drydgehalt purpurroth oder blau sind; das Azolitmin kann betrachtet werden als Betaorcein + 2 Aequiv. Sauerstoff. Das Spaniolitmin ist hellroth, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich, wird durch Alkalien blau und giebt mit den Metallsalzen rothe Lacke; es ist stickstofffrei und kann betrachtet werden als Azolitmin, dem 1 Aequiv. Ammoniak entzogen ist und dafür 6 Aequiv. Sauerstoff aufgenommen hat, oder als Erythrolitmin, in welchem 11 Aequiv. Wasserstoff durch eben so viel Sauerstoffäquivalente vertreten sind. Alle diese Hypothesen über die Entstehung dieser Stoffe stehen aber in keinem genauen Verhältniß zu den in der Analyse gefundenen Resultaten (s. unten). Kane untersuchte auch das Verhalten der oxydirend wirkenden Substanzen auf diese Farbstoffe; diese wurden in ihren alkalischen Lösungen sämmtlich durch Schwefelwasserstoff entfärbt, ohne daß sich Schwefel dabei auschied; beim Kochen entwich der Schwefelwasserstoff wieder und die Flüssigkeiten wurden röthlich, aber nicht bei Zusatz von Alkali blau; durch Berührung einer mit Salzsäure angesäuerten Dreieinlösung mit Zink fällt ein weißer Körper nieder, der eine Verbindung von Zinkoxyd mit einem neuen Stoff ist, den er Leucorcein nennt und sich in seiner genannten Verbindung von dem Dreieinzinkoxyd nur dadurch unterscheidet, daß er 2 Aequiv. Wasserstoff mehr enthält; wird der durch Vermischen einer ammoniakalischen Azolitminlösung mit Zinnchlorür erhaltene purpurrothe Niederschlag mit etwas Wasser und Salzsäure gekocht, so wird er weißlich und es bildet sich Leucazolitmin und Zinnoxyd, welches letztere nur zum Theil mit ersterem verbunden bleibt, die Verbindung aber eben so wenig untersucht werden kann, wie die beim Berühren einer salzsäurehaltigen Azolitminlösung mit Zink sich bildende Verbindung, da sie ungemein leicht oxydirbar sind. Sehr eigenthümlich verhalten sich das Betaorcein, Azolitmin und Erythrolitmin gegen Chlor; ersteres wird in seiner wässerigen oder ammoniakhaltigen Lösung durch Chlorgas entfärbt und eine bräunlichgelbe, in Wasser unlösliche Verbindung abgeschieden, welche auf 1 Aequiv. unverändertes Dreiein 2 Aequiv. Chlor enthält; Azolitmin wird unter gleichen Umständen in Chlorazolitmin verwandelt, welches aber nur 1 Aequiv. Chlor enthält, und Erythrolitmin in eine lebersfarbene Verbindung verwandelt, welche so zusammengesetzt ist, daß 2 Aequiv. Erythrolitmin 1 Aequiv. Sauerstoff verloren und dagegen 1 Aequiv. Chlor aufgenommen haben; es bildet sich aber dabei ein in Wasser löslicher Körper, und Kane nimmt als wahrscheinlich an, daß der unlösliche Körper eine Verbindung von unverändertem Erythrolitmin mit Chlorerythrolitmin sei, welches dann als eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Chlor und Erythrolitmin minus 5 Aequiv. Sauerstoff sei, eine Annahme, die jedoch mit dem Vorigen keine Analogie hat.

Auch Gelis hat sich in der neueren Zeit mit der Untersuchung der Lackmusfarbstoffe beschäftigt und drei verschiedene nachgewiesen; er zog die Lackmuskuchen mit einer schwachen alkalischen Lauge aus, fällte die tiefblaue Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd, zersezte den ausgewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, dampfte die ganze Flüssigkeit vorsichtig ein, zog den Rückstand mit wässrigem Ammoniak aus und fällte die blaue Lösung durch Essigsäure, wobei er ein höchst feines, rothes, säurefreies Pulver erhielt, das sich in Aether nur theilweise löste, diesen orange färbt und beim Verdampfen dieser Lösung einen glänzend rothen, mit kleinen nadelförmigen Krystallen untermengten und deshalb sammetartigen Rückstand giebt; wird das mit Aether erschöpfte Pulver mit Alkohol digerirt, so nimmt dieser eine blutrothe Farbe an und giebt beim Verdunsten einen goldglänzenden Körper, der den Hauptbestandtheil des Lackmus ausmacht; der in Aether und Alkohol unlösliche Theil des Pulvers löst sich auch nicht in Wasser, aber mit blauer Farbe in Alkalien. Sämmtliche Stoffe verbinden sich mit Alkalien zu blauen Verbindungen und sind stickstoffhaltig.

Da auch die von Kane und Gelis angestellten Untersuchungen unter einander abweichende Resultate gegeben haben, so kann man bis jetzt noch nicht bestimmen, wie die wahre Natur der Flechtenfarbstoffe ist. Schon über die wirkliche Beschaffenheit des eigentlichen Farbstoffes des Lackmus ist man noch im Streit, denn während ihn Berzelius im reinen Zustand für blau hält, nimmt ihn Peretti und Kane roth an. Die Zusammensetzung der in den Flechten aufgefundenen Stoffe und ihrer Zersezungsprodukte ist durch nachstehende Formeln auszudrücken:

Erythrin (Heeren)	?
Pseudoerythrin (Heeren), Erythrin (Kane)	$C_{22} H_{13} O_9$ .
Erythrin	$C_{22} H_{16} O_6$ .
Amarythrin (in der Bleiverbindung)	$C_{22} H_{13} O_{14}$ .
Telerythrin	$C_{22} H_{10} O_{19}$ .
Lecanorin	$C_{18} H_8 O_8$ .
Lecanoräther	$C_{22} H_{13} O_9 = C_4 H_5 O + C_{18} H_8 O_8$ .
Variolarin	?
Dreïn (nach Dumas) wasserfrei	$C_{18} H_{10} O_5$ .
" " " krystallisirt	$C_{18} H_{13} O_8$ .
" " " in der Bleiverbindung	$C_{18} H_8 O_5 + 5 PbO$ .
" (nach Liebig) krystallisirt	$C_{16} H_{11} O_7$ oder $C_{18} H_{12} O_8$ .
Dreïn (nach Dumas) ungebunden	$C_{16} H_9 NO_7$ .
" " " in der Silberverbindung	$C_{16} H_8 NO_6 + 2 AgO$ .
Chrysophansäure (Parmelin?)	$C_{10} H_4 O_5$ .
Usnin	$C_{38} H_{17} O_{14}$ .
Alphaorcein (nach Kane)	$C_{18} H_{10} NO_5$ .
Betaorcein	$C_{18} H_{10} NO_8$ .
Azoerythrin	$C_{22} H_{19} NO_{22}$ .
Erythroleinsäure	$C_{26} H_{22} O_8$ .
Erythrolein	$C_{26} H_{22} O_4$ .
Erythrolitmin	$C_{26} H_{25} O_{13}$ .
Azolitmin	$C_{18} H_{10} NO_{10}$ .
Leucorcein = Zinforxyd	$C_{18} H_{14} NO_{10} + 3 ZnO$ .
Leucazolitmin = Zinnorxyd	$C_{18} H_{12} NO_{10} + 2 Sn$ .

## Indigfarbstoffe.

Allgemeines. Der Indig enthält, wie schon Bd. 1. S. 699 angegeben ist, neben dem wirklichen Indigblau, welches den Hauptbestandtheil ausmacht, noch zwei andere Farbstoffe, das Indigbraun und Indigroth und außerdem noch eine dem Gliadin und Dëmazom ähnliche Substanz, den sog. Indigpflanzleim. Schon Bergmann im vorigen und Chevreul in diesem Jahrhundert wiesen nach, daß außer einer veränderlichen Quantität von Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoryd, Kiesel-erde, Kohlensäure und Phosphorsäure der Indig neben dem blauen Farbstoff auch einen rothen, harzartigen und einen unter gewissen Umständen grün erscheinenden Stoff enthalte, was Berzelius bestätigte und den mitunter grün erscheinenden Stoff Indigbraun nannte und auch die leimartige Materie als einen wesentlichen Bestandtheil des Indigs nachwies. Das Indigblau ist von verschiedenen Chemikern nach seinen Eigenschaften und der Zusammensetzung untersucht worden, die Eigenschaften der übrigen Bestandtheile des Indigs sind aber von Chevreul und noch genauer von Berzelius ermittelt worden. In praktischer Beziehung ist in dem Indig eigentlich nur das Indigblau und in gewisser Beziehung auch das Indigroth von Interesse, da die beiden anderen Stoffe mehr störend, als nützend für seine Anwendung sind.

Indigbraun, grünes Indigharz (in unreinem Zustand).

Chevreul gewann das Indigbraun auf die Weise, daß er den Indig mit Wasser auskochte, den wässerigen Auszug verdampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog, die Lösung mit Wasser vermischt abdestillirte und den wässerigen Rückstand genau mit Schwefelsäure sättigte, wobei sich das Indigbraun wegen einer Beimischung von Indigblau als eine grüne Masse ausscheidet. Besser ist es nach Berzelius, den Indig vorher mit verdünnter Säure auszuziehen und mit heißem Wasser auszuwaschen, wodurch der Indigleim entfernt wird, dann mit verdünnter Kalilauge in gelinder Wärme zu digeriren und den ungelösten Indig mit Wasser auszuwaschen, wobei dieses durch einen Gehalt von Indigblau, welches in einer verdünnten alkalischen Lösung des Indigbrauns löslich ist, grün abläuft; das Filtrat wird mit Schwefelsäure in geringen Ueberschuß versetzt und das hierbei sich ausscheidende, mit Indigblau vermengte und fast schwarze Indigbraun entweder durch Wiederauflösen in kohlen-saurem Ammoniak, Verdunsten und Wiederauflösen in wenig Wasser (nicht zu viel Wasser, da dieses wieder Indigblau löst) oder dadurch gereinigt, daß man es noch feucht mit kohlen-saurem Baryt digerirt, wobei sich ein Theil mit dem Baryt verbindet, ein anderer Theil aber fast ganz rein gelöst bleibt und durch Verdampfen erhalten wird. Das Indigbraun bildet einen braunen, glänzenden, durchsichtigen Firnis, hat keinen Geruch und fast gar keinen Geschmack, löst sich nur im unreinen Zustand in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren; es verbindet sich mit den Säuren zu schwerlöslichen Verbindungen, die im Allgemeinen braun sind und beim Kochen mit Wasser eine gelbe Lösung und eine harte, zusammengeschrumpfte Masse geben; mit wenig Essigsäure giebt es eine lösliche, mit mehr Essigsäure eine unlösliche Verbindung, welche sich aber schon beim Waschen mit Wasser zum



Theil zerfällt und in seiner Lösung nur durch Eisenorydsalze gefällt wird; durch Salpetersäure wird das Indigbraun zerlegt und in Drallsäure und eine gelbe, bittere, nur bei Gegenwart von Salpeter verpuffende Substanz verwandelt. In Alkalien löst sich das Indigbraun leicht auf und giebt mit ihnen dunkelbraune, im völlig gesättigten Zustande nicht alkalisch reagirende, unangenehm schmeckende Lösungen, welche beim Verdampfen einen Rückstand von krystallinischer Tertur geben; diese Lösungen werden durch Kaltwasser, Barytwasser, Bleiorydsalze und Eisenorydsalze, aber nicht durch Quecksilberchlorid, Cyaneisenkalium und Gallustinktur gefällt.

#### Indigroth, rothes Indigharz.

Man erhält das Indigroth nach Berzelius auf die Weise, daß man den mit verdünnten Säuren, Kalilauge und kochendem Wasser erschöpften Indig im getrockneten Zustand so oft mit neuen Quantitäten Alkohol von 0,83 spec. Gewicht auskocht, bis die Lösung nicht mehr dunkelroth ist, sondern blau wird; die vereinigten dunkelrothen Flüssigkeiten unterwirft man der Destillation, filtrirt das sich abscheidende schwarzbraune aus Indigroth bestehende Pulver ab, verdunstet die Lösung weiter, nimmt den Rückstand, welcher eine Verbindung von Indigroth und Indigbraun ist, in Alkali auf, zerlegt die Lösung durch etwas überschüssige Essigsäure, wäscht den Rückstand aus, löst ihn in Alkohol und verdunstet diese Lösung, wobei man das Indigroth als einen dunkelbraun gefärbten, glänzenden Firniß erhält, während das zuerst sich abgeschiedene pulverförmige Indigroth zuweilen undeutlich krystallinische Körner enthält, die sich jedoch nicht abscheiden lassen; das Indigroth löst sich nicht in Wasser, in verdünnten wässerigen Säuren und in Alkalien, schwierig in Alkohol, leichter in Aether mit intensiv dunkelrother Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelgelber Farbe aufgenommen und die Lösung durch Wasser nicht getrübt, aber beim Durchziehen von Wolle entfärbt und diese selbst schmutzig gelbbraun bis roth gefärbt; in Salpetersäure löst es sich ebenfalls mit gelber Farbe und die Lösung wird zwar anfangs durch Wasser gefällt, aber nach längerem Stehen wie die des Indigbraunes umgeändert. An der Luft schnell erhitzt brennt es mit Flamme, im luftleeren Raume erhitzt giebt es anfangs ein farbloses Sublimat, schmilzt bei weiterer Erhitzung und verkohlt endlich unter Entwicklung eines gefärbten Sublimates; wird dieser Sublimat von dem unzerlegten Indigroth durch nochmalige Sublimation im luftleeren Raum befreit, so ist er weiß, besteht aus kleinen, glänzenden und durchsichtigen Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, langsam in Alkohol und Aether, sehr wenig in Essigsäure und wird nicht von Alkalien verändert. Gmelin nennt ihn desoxydirtes Indigroth; es ist im luftleeren Raum unverändert flüchtig, wird aber bei Luftzutritt gelb, verbrennt an freier Luft mit Flamme, giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure eine brandgelbe, zum Theil mit citronengelber Farbe lösliche durch Wasser fällbare Verbindung, wird von verdünnter Salpetersäure augenblicklich in einen rothen Körper verwandelt, der sich ganz wie Indigroth verhält und giebt mit concentrirter Salpetersäure im ersten Augenblick eine rothe Lösung, die aber bald gelb und wie die Lösung des Indigrothes in Salpetersäure zerlegt wird.

#### Indigblau.

Der mit verdünnten Säuren, Alkalien, Wasser und Alkohol ausgezogene Indig besteht hauptsächlich nur noch aus Indigblau, jedoch ver-

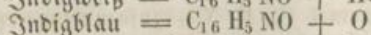
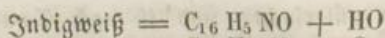
mengt mit den oben angeführten unorganischen Verbindungen, von denen es zwar sehr einfach, aber mit großem Verlust durch Sublimation getrennt werden kann; schon Crum kannte die Sublimirbarkeit des Indigblaues und stellte es aus dem rohen käuflichen Indig auf folgende Weise dar; man giebt das Indigpulver in eine flache Schale von Metall, welche mit einem Ubrglas bedeckt wird, und erhitzt den Inhalt der Schale vorsichtig durch die Flamme der Spirituslampe, wobei sich purpurrothe Dämpfe entwickeln, die sich auf der Oberfläche des Indigs und auf der nach innen gekehrten Wand des Ubrglases zu einem tief dunkelblauen Sublimat verdichten. Eine größere Ausbeute von reinem, sublimirtem Indigblau soll man nach Taylor auf die Weise erhalten, daß man den pulverisirten Indig, mit der Hälfte seines Gewichtes Gyps vermengt, mit Wasser zu einem Brei anrührt, welchen man auf einer Eisenplatte in 2 Zoll breiten und  $\frac{1}{8}$  Zoll starken Streifen ausbreitet und bei gelinder Wärme austrocknet, worauf man den Streifen von einem Ende aus durch eine Spirituslampe von unten herauf erhitzt; die austretenden Dämpfe des Indigblaus verdichten sich zum größten Theil auf der Oberfläche des Streifens zu einer sammetartigen Schicht, welche, wenn nach und nach der ganze Streifen erhitzt worden ist, sich leicht abnehmen läßt und durch Waschen mit Aether und Alkohol gereinigt wird. In großer Menge, aber mit mehr Schwierigkeiten, erhält man das reine Indigblau durch Hydrogenisirung desselben, wodurch es in alkalischen Flüssigkeiten löslich wird, und Dehydrogenisirung des neuen Körpers (s. unten Indigweiß), wodurch es wieder in Indigblau verwandelt wird. Nach Berzelius verfährt man dabei auf folgende Weise; der durch verdünnte Säuren, Alkalien und Alkohol größtentheils vom Keim, Braun und Roth befreiete Indig wird im trockenen Zustand mit dem doppelten Gewicht frisch gelöschtem Kalk zusammengerieben, das Gemenge in einer Flasche mit der 150fachen Menge Wasser geschüttelt, dann  $\frac{2}{3}$  des verbrauchten Kalkes an frisch krystallisirtem schwefelsaurem Eisenorydul zugesetzt, die Flasche gut verschlossen und unter öfterem Umschütteln an einen warmen Ort gestellt. Im Verlauf mehrerer Tage wird die Masse grünlich; es setzt sich Eisenoryd ab, welches sich auf Kosten des Wassers bildet, während der gleichzeitig abgeschiedene Wasserstoff von dem Indigblau aufgenommen und dieses in Indigweiß verwandelt wird, welches sich in dem vorhandenen Kalkwasser löst; ist die überstehende Flüssigkeit, welche in der Kunstsprache der Färber Indigküpe genannt wird und zum Blaufärben dient, klar, so wird sie von dem aus Eisenoryd, schwefelsaurem Kalk und überschüssigem Kalkhydrat bestehenden Bodensatz mittels eines Hebers vorsichtig abgenommen, mit Salzsäure schwach übersättigt und der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, wo das Indigweiß seinen Wasserstoff wieder entläßt und sich in unlösliches Indigblau verändert, welches anfangs mit reinem Wasser und dann so lange mit kochendem Alkohol ausgewaschen wird, bis dieses farblos oder blau gefärbt abläuft, worauf es mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Eine andere Ansicht über die Umänderung des Indigblaues in Indigweiß und dessen wieder in Indigblau ist die, daß das Eisenorydul dem Indigblau ein Aequiv. Sauerstoff entzieht und dieser dagegen ein Aequiv. Wasser aufnimmt, das gebildete Indigweiß aber bei der Berührung mit Luft den Sauerstoff wieder aufnimmt und dagegen das zuvor aufgenommene Wasser entläßt. — Liebig führt in seiner Ausgabe der

Geiger'schen Pharmacie I. 1130 noch ein anderes Verfahren zur Darstellung des reinen Indigblaus an; man soll nämlich in einer Lösung von 1 Theil Nagnatron in 20 Theilen Wasser ein dem Natron gleiches Gewicht Stärkezucker auflösen und dann so lange feingepulverten Indig in kleinen Portionen, unter jedesmaligem Verschließen der Flasche und öfterem Umschütteln, zusetzen, bis dieser nicht mehr entfärbt wird, sondern sich als blauer Niederschlag absondert; es bildet sich hierbei Ameisensäure und Indigweiß, welches mit den anderen Bestandtheilen des Indigs in der alkalischen Flüssigkeit gelöst ist und sich bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases wieder als Indigblau abscheidet, das mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wird. Ein diesem ziemlich gleiches Verfahren gab auch Fritzsche (s. Pharm. Erblt. 1843. 4 ff.) an, dem zu Folge man 4 Unzen gepulverten Indig und eben so viel Traubenzucker in einer 12 Pfund haltenden Flasche mit heißem Alkohol von 75% übergießt, dann eine heiße Auflösung von 6 Unzen Nagnatronflüssigkeit (höchst concentrirt) in einer hinreichenden Menge Alkohol zusetzt und endlich unter Umschütteln die Flasche mit heißem Alkohol auffüllt und gut verkorkt, wo sich schon nach einigen Stunden die Flüssigkeit hinreichend geklärt hat, um den hellen Theil derselben mit einem Heber abnehmen und ihn in einem lose bedeckten Gefäße einige Tage der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes aussetzen zu können, wo sich das Indigblau abscheidet und anfangs mit Alkohol, dann mit heißem Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet wird. — Das durch Sublimation dargestellte Indigblau bildet tief dunkelblaue Nadeln oder gerade rhombische Säulen, welche ein krystallinisches Netzwerk darstellen, das aus dem Indigweiß gebildet ein tief dunkelblaues, beim Reiben mit einem glatten Körper metallisch kupferblaues Pulver; gewöhnlich glaubt man, daß das Indigblau auf raschem Wege nicht krystallinisch erhalten werden könne, aber schon Chevreul will eine Krystallisation des aus der Waidküpe sich abscheidenden Indigblaus beobachtet haben und Fritzsche beschreibt das nach seinem Verfahren dargestellte Indigblau als ein krystallinisches Pulver, dessen einzelne Theile sich zwar auch nicht unter dem Microscop in einer bestimmten Form erkennen lassen, aber doch dabei als Blättchen mit scharf begrenzten Flächen zeigen. Das Indigblau ist neutral, geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Salzsäure und verdünnten Alkalien; es verbindet sich mit wasserfreier Schwefelsäure zu einer purpurothen Masse, welche ohne Erwärmung von Wasser zu einer blauen Flüssigkeit aufgenommen wird und löst sich mit tief dunkelblauer Farbe in concentrirter, rauchender Schwefelsäure (s. Anhang). Von Salpetersäure, Chromsäure, Chlor und Brom wird es verändert und gelb gefärbt und es entstehen eine Reihe von Zersetzungspoducten, die sich theils in Wasser, theils in Alkohol lösen; auch erhitze kochende Nagnaugen verändern das Indigblau und beim Zusammenbringen mit desoxydirend wirkenden Substanzen, wie mit faulenden Pflanzenstoffen, höher oxydationsfähigen Dryden, wie Eisenorydul, Manganorydul und Zinnorydul u. s. w. und gleichzeitiger Gegenwart eines in Wasser löslichen basischen Drydes oder beim Zusammenbringen mit einer alkalischen Traubenzuckerlösung wird es in Indigweiß verwandelt. — Das Indigblau zerfällt bei der trockenen Destillation in stickstoffhaltige Produkte und wurde von Crum, Ure und Le Royer, später aber genauer von Dumas und Erdmann, deren Resultate mit den von Ersterem erhaltenen überein-

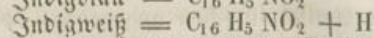
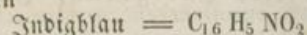
stimmen, elementarisch untersucht, und ist nach Crum, Dumas und Erdmann nach der Formel  $C_{16}H_3NO_2$  zusammengesetzt.

Indigweiß, weißer, desoxydirter oder ungefärbter Indig, Indigstoff, reducirtes Indigblau, Indigogen, Isatin säure.

In vorhergehendem Artikel ist schon angegeben, daß sich das Indigblau durch Desoxydation oder Hydrogenation in einen weißen Körper verwandeln lasse, der sich in alkalischen Flüssigkeiten löst und beim Zutritt der Luft wieder blau wird. So genau nun das Indigblau und im Allgemeinen auch das Indigweiß untersucht worden ist, so konnte man doch noch nicht zu der Gewißheit kommen, ob das Indigweiß als solches in den indigoliefernden Pflanzen enthalten sei, da die von G i o b e r t, Turpin und Chevreul gemachten Beobachtungen zwar eine solche Annahme gestatten, aber hiergegen das Verhalten des Indigweißes gegen Säuren spricht. — Man erhält das Indigweiß auf die Art, daß man die durch Behandlung des Indigs mit Kalk, schwefelsaurem Eisenorydul und Wasser erhaltene helle Flüssigkeit gegen den Zutritt der Luft geschützt mit Salzsäure übersättigt und den gebildeten Niederschlag auf einem Filter so rasch wie möglich mit ausgekochtem und in verschlossenen Gefäßen abgekühltem Wasser oder auch im Anfange mit verdünnter schwefeliger Säure auswäscht, den noch feuchten Niederschlag mit dem Filter auf ein trockenes Stück Ziegelstein gelegt, unter der Glocke der Luftpumpe über concentrirte Schwefelsäure bringt und die Glocke so rasch wie möglich auspumpt. Nach dem Entwässern bekommt man eine compacte, außen blaue, im Inneren aber graue oder graublaue Masse, welche von der oberen blauen Schicht durch Abschaben befreit das Indigweiß darstellt; es ist neutral, geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, mit gelber Farbe in Alkohol und Aether und leicht in Alkalien, ohne dieselben zu neutralisiren; diese gelben alkalischen Auflösungen werden durch Eisenorydul-, Zinnoxidul- und Bleiorydulsalze weiß und durch Kobaltorydul- und Manganorydulsalze grün niederschlagen, die Niederschläge gehen aber an der Luft bald in Blau über und die Bleioryd-, und Silberoxydverbindungen geben beim trocknen Erhitzen purpurrothe Dämpfe aus; Eisenoryd- und Kupferorydulsalze werden durch die alkalische Lösung des Indigweißes in Drydsalze verwandelt und es scheidet sich Indigblau ab; nach Runge soll der mit Kupferorydulsalz erzeugte Niederschlag beim trocknen Erhitzen ein gelbes, der in Eisenorydulsalz erzeugte ein grünes, der in Quecksilberorydulsalzen erzeugte ein grasgrünes und der in Silberorydulsalzen erzeugte ein orangegelbes, krystallinisches Sublimat geben. Das frisch gefällte Indigweiß bildet einen krystallinischen, langsam in eine unkrystallinische Masse übergehenden Niederschlag, welcher sich sehr rasch an der Luft, durch lufthaltiges Wasser und andere leicht sauerstoffabgebende Substanzen erst purpurfarbig und dann blau färbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkler Purpurfarbe; die concentrirte Salpetersäure färbt es erst weiß, dann blau und zerstört es endlich wie das Indigblau; bei der Erhitzung im luftleeren Raum zerfällt es in Wasser, Indigblau und Kohle zerlegt. — Dumas hat das Indigweiß der Formel  $C_{16}H_3NO_2$  entsprechend zusammengesetzt gefunden. Ueber die Art und Weise, wie diese Elemente verbunden sind, hegt man zwei verschiedene Ansichten; nach der einen ist das Indigweiß das Hydrat eines niederen Drydes des Radikales des Indigblaus, wo dann



sein würde, nach der anderen aber ist er nur hydrogenirtes Indigblau, wo sich die Formeln



herausstellen würden. Das Verhalten des Indigblaus gegen Traubenzucker spricht für die erstere, die Fähigkeit des Indigweißes, mit Dryden Verbindungen bilden zu können, spricht für die letzte Ansicht.

#### Anhang zu Indigblau.

Die Lösung des Indigblaus in Schwefelsäure, welche zuerst im vorigen Jahrhundert in Sachsen von Barth angefertigt und zur Färbung der Wollenzuge benutzt wurde, enthält jenes nicht mehr in seiner wirklichen Natur, sondern in einem eigenthümlichen Verbindungszustand. Man erhält diese Lösung, welche mitunter in den Apotheken angefertigt wird, auf die Weise, daß man 1 Theil feinzerriebenen Indig mit 5 Theilen rauchender Schwefelsäure anhaltend zusammenreibt und die Mischung 24 Stunden lang an einem warmen trockenen Orte stehen läßt, wo man dann eine Lösung erhält, die sich unter Erwärmung und vollständig mit Wasser mischen läßt. Auch beim Behandeln von 1 Theil Indigblau mit 15 Theilen gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat, welches zuvor einige Minuten im Sieden erhalten und dann wieder der Abkühlung überlassen worden war, oder von 1 Theil feingepulvertem, käuflichem Indigo mit 8 Theilen ebenfalls zuvor erhitzt gewesener concentrirter Schwefelsäure bildet sich nach einigen Tagen, noch schneller aber beim Erhitzen bis zu 50 bis 60°, eine vollkommene Lösung. Wird hingegen 1 Theil Indigblau nur mit 8 bis 10 Theilen Schwefelsäurehydrat in Berührung gesetzt, so hinterbleibt ein purpurrothes Pulver, welches sich beim fortgesetzten Waschen mit Wasser zu einer klaren dunkelblauen Flüssigkeit löst. Der wirklich gelöste Theil des Indigblaus und das purpurrothe Pulver sind Verbindungen der Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure mit verändertem Indigblau, die zuerst von Crum, später von Berzelius untersucht wurden. Dumas ist jedoch der Ansicht, daß diese Verbindungen, in welchen das Indigblau nicht die Rolle einer Basis spielt, sondern die eine Art Doppelsäuren darstellen, wirkliches unverändertes Indigblau enthalten, also den Weinschwefelsäuren analog zusammengesetzt seien.

Phönicschwefelsäure, Purpurschwefelsäure; Phönics (Crum), Indigpurpur (Berzelius).

Wird nach Crum das Indigblau nur mit 7 bis 8 Theilen rauchender Schwefelsäure kurze Zeit hindurch geschüttelt und die Lösung alsbald mit vielem Wasser verdünnt oder das Indigblau mit eben so viel, aber nicht rauchendem Schwefelsäurehydrat selbst bei 50 bis 60° und längere Zeit hindurch digerirt, so scheidet sich in ersterem Fall ein purpurfarbiger Niederschlag ab, in letzterem aber bleibt ein purpurrothes Pulver gelöst, das sich nicht in verdünnten Säuren löst und sich endlich beim Auswaschen mit reinem Wasser oder Alkohol zu einer blauen Flüssigkeit löst; diese blaue Lösung giebt beim Verdampfen einen blauen Rückstand, den Crum für schwefelsäurefrei hielt, Berzelius aber für eine Verbindung von Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure mit verändertem Indigblau, Dumas hingegen für eine aus gleichen Aequivalenten Schwefelsäure und unverändertem Indigblau bestehende Verbindung erklärte. Ihre Lösung in Wasser wird sowohl durch Alkalien, als auch durch essigsaures

Kali und die Salze der Magnesia, Thonerde, des Eisenoryduls, Kupferorydes und Zinkorydes flockig und purpurfarbig gefällt und diese Niederschläge sind nach Berzelius Verbindungen der Phönicienschwefelsäure mit der Basis, aber nicht, wie wenigstens Crum von den durch die Salze der alkalischen Basen entstehenden Niederschlägen annahm, säurefreies Phönicin; diese Verbindungen sind nur in salzhaltigem Wasser unlöslich, und lösen sich demnach beim längeren Auswaschen mit Wasser, noch leichter aber in Alkohol auf; die Ammoniakverbindung giebt trocken erhitzt, unter Entwicklung eines rothen Gases, dem sublimirten Indigblau ähnliche, zuweilen auch grün metallisch glänzende und beim Glätten braun, aber nicht kupferglänzend werdende Krystalle; gegen reducirend wirkende Substanzen verhalten sich die phönicienschwefelsauren Salze genau wie die indigschwefelsauren, die reine Lösung der Säure unterscheidet sich aber von der der Indigblauschwefelsäure dadurch, daß sie durch Wolle nicht entfärbt wird; von concentrirter Schwefelsäure wird sowohl die trockene Phönicienschwefelsäure, als jede ihrer Verbindungen in Indigschwefelsäure oder indigschwefelsaures Salz verwandelt.

Indigblauschwefelsäure, Cörolinschwefelsäure, schwefelsaurer Indig; Cörolin (Crum).

Wird der Indig oder das Indigblau mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure und lange genug in Berührung gesetzt, so findet, wie schon oben erwähnt ist, eine vollkommene Lösung statt; wird diese mit Wasser verdünnte Lösung mit einem Alkali gesättigt, so scheidet sich ein blauer Niederschlag ab, den Crum ebenfalls für säurefrei hielt, und Cörolin nannte, Berzelius aber für ein Gemenge der Salze zweier Säuren, der Schwefelsäure und Unterschwefelsäure mit verändertem Indigblau erklärte. Man trennt diese beiden Säuren auf die Weise, daß man in die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung des Indigs eine hinreichende Menge reine Wolle oder wollenes Zeug legt, bis die Flüssigkeit vollkommen entfärbt ist, dann die blau gefärbte Wolle mit Alkohol und Wasser gehörig abspült, wodurch der farbige Theil nicht gelöst wird, sie hierauf in eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak löst, welches die blauen Verbindungen aus der Wolle zieht, die blaue Lösung zur Trockene verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt; der hierin lösliche Theil enthält indigblauunterschwefelsaures Ammoniak, während der lösliche Theil aus indigblauschwefelsaurem Ammoniak besteht. Jede dieser Verbindungen ist auch in Wasser löslich und man scheidet die Säuren aus ihnen auf die Weise ab, daß man den in Alkohol gelösten Theil des Ammoniaksalzgemenges zuerst wieder verdunstet und dann den Rückstand, den in Alkohol unlöslichen Theil aber sogleich in Wasser löst und die Lösung des indigblauunterschwefelsauren Ammoniaks mit basisch essigsaurem Blei, die des indigblauschwefelsauren Ammoniaks aber mit neutralem essigsaurem Bleioryd fällt und jeden der ausgewaschenen Niederschläge für sich in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, wobei er in Schwefelblei und lösliche Indigblauunterschwefelsäure oder Indigblauschwefelsäure verwandelt wird; die Lösungen dieser beiden Säuren sind anfangs farblos oder schwachgelblich, indem sie reducirtes Indigblau enthalten, und geben beim Verdampfen im luftleeren Raum über Kalihydrat und Schwefelsäure, dunkelgelbe, zähe Massen, die sich an der Luft erst dunkelgrün und dann blau färben, beim Verdampfen an der Luft bei 50° aber sich rasch blau färben und endlich blaue, an der Luft feucht werdende Massen hinterlassen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen,

einen angenehmen Geruch und sauren und zusammenziehenden Geschmack besitzen, in der Hitze unter Entwicklung von schwefeliger Säure, Wasser, einer Spur brenzlichem Del und schwefeligsauerm Ammoniak zersezt werden und in ihren Lösungen durch Verührung mit metallischem Zink, Eisen u. s. w. ohne Entwicklung von Wasserstoffgas farblos oder gelblich, bei Verührung mit der Luft aber schnell wieder blau werden; ähnlich wirken Schwefelwasserstoffgas und Zinnchlorür und nach Bergmann auch Weinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Krapp, Waid u. s. w., schwefelige Säure soll hingegen eine bleibende Entfärbung bewirken. Die Lösung beider Säuren wird durch Wolle entfärbt.

Die Indigblauschwefelsäure bildet mit den basischen Dryden Salze, welche nicht krystallisirbar sind, schwach salzig und nach Indig schmecken, blau gefärbt sind und sich mit Ausnahme des Bleisalztes in Wasser lösen; sie werden auf direktem Wege am besten dargestellt und scheiden sich, wegen ihrer Unlöslichkeit in salzhaltigem Wasser aus. Unter diesen Salzen ist besonders das indigblauschwefelsaure Kali, welches als präparirter Indig, Indigcarmin, blauer Carmin oder Indigo soluble, löslicher Indig, schon lange unter erstem Namen in Deutschland und unter letzterem in Frankreich bekannt und als Farbstoff gebräuchlich ist; man erhält es, wenn man die vom Phönicein getrennte schwefelsaure Lösung des Indigs, welche demnach auch Indigblau-unterschwefelsäure enthält, mit essigsaurem oder kohlen-saurem (aber nicht mit salpetersaurem) Kali sättigt, wobei sich indigschwefelsaures Kali in Form eines aufgequollenen blauen Pulvers niederschlägt, welches so lange mit Wasser gewaschen wird, bis dieses anfängt, blau abzulaufen, dann aber in Wasser vertheilt zum zweiten Male mit essigsaurem Kali gesättigt und ausgewaschen und diese Operation so oft wiederholt wird, als sich noch schwefelsaures Kali in dem Niederschlage nachweisen läßt, worauf dieser durch Waschen mit Alkohol vom essigsauren Kali befreit, und getrocknet wird. — Die indigblauschwefelsauren Salze zersetzen sich bei der trockenen Erhitzung ziemlich schwer und geben freies und kohlen-saures Ammoniak, Cyanammonium und Kohlen-säure, (das Ammoniak-salz auch schwefeligsaueres Ammoniak) aus und hinterlassen (mit Ausnahme des Ammoniak-salzes) Schwefelmetalle. Durch Alkalien werden die indigblauschwefelsauren Salze wie das Indigblau verändert (s. unten), aber Eisenvitriol wirkt ohne Gegenwart von Alkali selbst in der Hitze nicht darauf; Schwefelalkalien und Zinnchlorür entfärben die Lösungen unter Abscheidung von Schwefel oder Zinnoryd und die Lösungen färben sich an der Luft oder bei Zusatz von Eisenoryd- oder Kupfersalzen wieder blau.

Die Indigblauunterschwefelsäure unterscheidet sich in ihren Verbindungen mit basischen Dryden durch ihre weit größere Löslichkeit in Wasser und dadurch, daß sie ihren Farbstoff unter gewissen Bedingungen leicht abgeben, wie z. B. die Lösung des indigblauunterschwefelsauren Baryts beim Vermischen mit Schwefelsäure und salzsaurem Baryt allen Farbstoff an den niederfallenden schwefelsauren Baryt abgiebt; ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch beim Fällen eines indigblauunterschwefelsauren Salzes mit phosphorsaurem oder kohlen-saurem Baryt, phosphorsaurem oder kohlen-saurem Kalk und gerbsaurem Bleioryd. Sonst verhalten sich die Salze dieser Säure denen der vorigen gleich.

Diese beiden Indigschwefelsäuren zersetzen sich leicht durch die Einwirkung des Lichtes, der Wärme, der Salpetersäure und der Alkalien;

die Producte, die sich bei Einwirkung des Lichtes und der Salpetersäure bilden, sind noch nicht bekannt, die durch letztere vielleicht denen bei Einwirkung der Salpetersäure auf Indigblau sich bildenden (s. unten) ähnlich und die durch Alkalien erzeugten Veränderungen bis jetzt nur erst von Berzelius untersucht worden, wobei sich sehr interessante Resultate herausgestellt haben. Wird die Lösung des indigblauschwefelsauren Kalis in 50 Theilen Kalkwasser in einem verschlossenen Gefäße erwärmt, so färbt sie sich grün und wird in diesem Zeitpunkt durch Säuren wieder blau gefärbt; wird sie aber ohne Zusatz von Säure länger erwärmt, so färbt sie sich, unter Abscheidung von dunkelbraunem Kalk, purpurroth; wird hingegen die Lösung des indigblauschwefelsauren Kalis in Kalkwasser unter dem Zutritt der Luft erhitzt, so ändert sich ihre Farbe in allen Nüancen von Grün, Purpurroth, Hochroth und rein Gelb hintereinander um und sie enthält in den verschiedenen Stadien dieser Farben eigenthümliche Zerzeugungsproducte, welche saurer Natur sind und leicht dadurch isolirt erhalten werden können, wenn man bei dem jedesmaligen Culminationspunkt der purpurrothen, hochrothen oder gelben Farbe die helle Flüssigkeit durch Einströmen von Kohlensäure von dem Kalk befreit und zur Trockene abdampft; Berzelius nennt die aus der purpurrothen Flüssigkeit erhaltene Säure Purpurinschwefelsäure, die aus der hochrothen Flüssigkeit erhaltene Säure Rubininschwefelsäure und die aus der gelben Flüssigkeit erhaltene Säure Flavinschwefelsäure; außerdem fand er noch eine zwischen beiden letztern Säuren liegende, die er Fulvinschwefelsäure nennt und als Anfangsprodukt der grünen Lösung die Viridinschwefelsäure, welche letztere rein auf die Weise gewonnen wird, daß man die Lösung des indigunterschwefelsauren Barytes an der Luft verdunstet und den hierbei erhaltenen grünen Rückstand in Wasser löst, die Lösung mit Bleiessig fällt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die Zusammensetzung dieser Säuren kennt man noch nicht.

#### Zweiter Anhang zu Indigblau.

Wird nach Erdmann und Laurent mit Wasser abgeriebenes Indigblau mit einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, welches zuvor in 20 bis 30 Theilen Wasser gelöst worden ist, gelinde erwärmt, so löst es sich, anfangs ohne, später mit schwacher Gasentwicklung zu einer tief gelbbraunen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen oder Abkühlen Krystalle absetzt, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Alkohol dunkelmorgenrothe oder gelbrothe, combinirte rhombische Prismen darstellen, aus Alkohol krystallisirt einen starken Glanz besigen, sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol lösen, in ihrer Lösung die thierische Haut färben und ihr einen unangenehmen Geruch ertheilen, beim Erhitzen zersetzt werden und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen und in ihrer Zusammensetzung sich von dem Indigblau nur dadurch unterscheiden, daß sie 2 Aequiv. Sauerstoff mehr enthalten, nämlich nach der Formel  $C_{16}H_5NO_4$  zusammengesetzt sind; man nennt diesen Körper Isatin; wird dieses mit Kalilauge erwärmt, so verwandelt es sich in eine Säure; die Isatinsäure, welche sich von dem Isatin nur dadurch unterscheidet, daß sie in ihrer Zusammensetzung die Elemente eines Aequivalentes Wasser mehr enthält, also  $C_{16}H_6NO_4$  sind und schon durch schwache Erwärmung wieder in Isatin übergeführt wird; durch Chlor wird das Isatin in zwei neue Körper verwandelt, von denen der eine, das Chlori-



fatin sich von dem reinen Isatin dadurch unterscheidet, daß dieses 1 Aequiv. Wasserstoff abgegeben und 1 Aequivalent Chlor aufgenommen, das zweite, das Chlorisatin, 2 Aequiv. Wasserstoff verloren und dagegen 2 Aequiv. Chlor gebunden hat; jede der beiden Chlorverbindungen gibt bei der Behandlung mit Kalilauge eine Säure, die Chlorisatinsäure und Dichlorisatinsäure, die sich von jenen auch wieder nur dadurch unterscheiden, daß sie beide die Elemente eines Aequiv. Wasser mehr enthalten und auch dieses wieder leicht entlassen und sich in Chlorisatin und Dichlorisatin verwandeln; werden diese beiden letzteren in ihrer warmen Lösung noch mit Chlor behandelt, so entsteht neben anderen Produkten ein wasserstofffreier Körper, welcher Chloranil ( $= C_6O_2Cl_2$ ) benannt worden ist, im reinen Zustand in perlmutterglänzenden, blaßgelben Schuppen krystallisiert und sich bei Behandlung mit Kalilauge in Chloranilsäure verwandelt, in welcher ein Aequivalent des Chlors des Chloranils durch 1 Aequiv. Sauerstoff ersetzt, also  $= C_6O_3Cl$  ist. Außer diesen angeführten Umänderungen wird das Isatin und das Chlorisatin durch Erwärmen mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium nach Erdmann in ein weißes, nicht krystallinisches Pulver, Isatyd ( $= C_{16}H_6NO_2$ ) und Chlorisatyd ( $= C_{16}H_5NClO_2$ ) benannt, und durch mit Schwefelwasserstoff gesättigten Alkohol in hellgelbe oder weiße pulverige Körper Sulfisatyd und Sulfochlorisatyd benannt, verwandelt. Gegen Brom verhält sich das Isatin wie gegen Chlor.

Bei der Einwirkung von Chlorgas auf höchst fein zertheiltes mit Wasser angerührtes Indigblau wird dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine orange gelbe oder rothfarbene, beim Erwärmen harzähnlich zusammenbackende Substanz verwandelt und die überstehende Flüssigkeit ist ebenfalls rothgelb, stark sauer und riecht nach Ameisensäure; es bildet sich hierbei Salmiak, Chlorisatin und Dichlorisatin, ein brauner harzartiger Körper und zwei flüchtige Körper, welche sich bei der Destillation der ganzen Masse in dem Hals der Retorte und in der Vorlage in weißen Schuppen oder Nadeln verdichtet, die beim Vermischen mit kohlen-saurem Kali und gelindem Erwärmen in einen weißen, beim Erwärmen zu einem farblosen Oele schmelzenden, leicht flüchtigen, nach Fenchel und Körbel riechenden, chlorhaltigen von Erdmann mit Chlorindatmit ( $= C_{12}H_4O_2Cl_2$ ) bezeichneten Körper und in eine Säure, die Chlorindoptensäure ( $= C_{12}H_3OCl_2$ ), geschieden wird, die nach der Trennung vom Kali weiße, widrig riechende Flocken darstellt.

Bei der Einwirkung kochender Salpetersäure auf Indigblau bilden sich, je nach dem Konzentrationszustand der Salpetersäure, zwei verschiedene Säuren, die Indigsäure oder Anilsäure und die Picrinsal-petersäure, welche, da sie, wenigstens die letztere jetzt schon, von medicinischem Interesse sind, hier näher beschrieben werden müssen.

*Acidum nitroanilicum s. indigoticum s. anilicum;*  
Indigsal-petersäure, Indigsäure, Anilsäure.

Allgemeines. Die Indigsäure wurde von Buff entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß er in verdünnte, aus 1 Theil rauchender Salpetersäure und 10 bis 15 Theilen Wasser dargestellte, aber erhitze Salpetersäure in kleinen Portionen so lange fein gepulvertes Indigblau ein-trug, als noch Gasentwicklung erfolgte; es bildet sich hierbei neben In-digsäure eine braune harzartige oder erdige Materie, deren Menge um so geringer ist, je reiner das Indigblau war, und eine auflösbliche, öl-artige, saure Substanz; um diese von der Indigsäure zu trennen, läßt

man die Flüssigkeit erkalten, löst die entstehenden Krystalle in siedendem Wasser auf, fällt die Auflösung noch heiß so lange mit essigsaurem Bleioryd, bis der entstehende, anfangs braun erscheinende Niederschlag eine rein hellgelbe Farbe zeigt, filtrirt die Flüssigkeit von dem braunen Niederschlag ab, dampft zur Krystallisation ein, löst die Krystalle nochmals in kochendem Wasser, behandelt die Lösung mit thierischer Kohle und zerlegt das Filtrat noch heiß mit so viel Schwefelsäure, als zur Fällung des aufgelösten Bleies erforderlich ist; beim Erkalten der concentrirten Lösung erstarrt die sich ausscheidende Indigsäure zu einem aus voluminösen, weißen oder schwach gelblichen, feinen Nadeln bestehenden Brei, welcher getrocknet stark zusammenschrumpft; sie hat einen herben, schwach sauren Geschmack, reagirt sauer und löst sich in 1000 Theilen kaltem und in jedem Verhältniß in kochendem Wasser; die Lösung wird nicht von Keimlösung und Eisenorydsalzen verändert, von Eisenorydsalzen aber geröthet und bei Verührung mit Zink roth gefärbt und es scheiden sich blutrothe Flocken ab. Die Indigsäure schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, aus sechsseitigen Tafeln bestehenden Masse; bei vorsichtiger Temperaturerhöhung ist sie in weißen Nadeln ohne Rückstand flüchtig, beim raschen Erhitzen aber zerfällt sie in Kohlenensäuregas, Stickstoffgas und einen kohligen Rückstand; durch Chlor, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wird sie nicht verändert, durch erhitzte Salpetersäure aber in Dralsäure und die folgende Säure verwandelt. Nach *Bu ff* enthält sie im wasserfreien Zustand keinen Wasserstoff, was aber *Dumas*, der sie ebenfalls elementarisch zerlegte, nicht bestätigen konnte; nach Ersterem ist nämlich die Formel der wasserfreien Indigsäure =  $C_{15}NO_{10}$ , nach Letzterem =  $C_{12}H_4NO_9$ . Ihre neutrale Salze scheinen alle in Wasser löslich zu sein.

*Acidum nitroxanthicum*, s. *nitropicricum* s. *picricum* s. *carboazothicum*, Kohlenstickstoffsäure, Picrinsalpetersäure, Picrinsäure, *Welter's Bitter*, *Indigbitter*. *Pharm. univ.*

*Allgemeines.* Bereits im Jahr 1788 beschäftigte sich *Hausmann* mit der Untersuchung des bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Indig sich bildenden Stoffes und später auch *Welter*, ohne jedoch die wahre Natur desselben zu ermitteln; er wurde wegen seines bitteren Geschmackes zu den künstlichen Bitterstoffen gerechnet; erst *Liebig* entdeckte, daß dieser Stoff eine eigenthümliche Säure sei, ermittelte ihre Eigenschaften und fand sie wasserstofffrei, was jedoch durch die von *Dumas* und noch später von *Marchand* angestellten Elementaranalysen als unrichtig befunden wurde; indem beide für die Zusammensetzung der wasserfreien Kohlenstickstoffsäure die Formel  $C_{12}H_2N_3O_{13}$  feststellte, während sie *Liebig* =  $C_{15}N_3O_{15}$  annahm. Diese Säure bildet sich auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigsäure, Salicin, Seide und viele andere organische Stoffe und wird gewöhnlich auf die Weise dargestellt, daß man 1 Theil gröblich gepulverten ostindischen Indig in sehr kleinen Portionen, (da größere leicht Entzündung mit Flamme und Explosion verursachen) in 10 bis 12 Theilen kochende, in einem sehr geräumigen Gefäße befindliche Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht einträgt und die gebildete rothbraune Flüssigkeit so lange kochend mit Salpetersäure vermischt, bis sich keine salperrige Säure mehr entwickelt; beim Erkalten schießt unreine Kohlenstickstoffsäure in Krystallen an; sie wird in Wasser gelöst, die heiße Lösung mit kohlensaurem Kali gesättigt, das beim Er-

kalten und Verdampfen der Mutterlauge anschließende Kalisalz mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und dann in heißem Wasser gelöst durch eine mit Kali ein leicht lösliches Salz bildende Säure zerlegt; beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt die Kohlenstoffsäure aus und wird nöthigen Falles durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt. Reiner erhält man sogleich die Kohlenstoffsäure, wenn man Salicin in erhitze Salpetersäure einträgt, nöthigen Falles die Lösung noch mit etwas Salpetersäure kocht und dann der Krystallisation überläßt. — Die Kohlenstoffsäure krystallisirt aus ihrer wässerigen Lösung in wenig glänzenden, hellgelben Blättern, aus verdünnter Salpetersäure aber in glänzenden, harten, octaëdrischen Formen, die aber beim Waschen mit Wasser wieder matt werden; sie hat keinen Geruch, aber einen sehr bitteren und sauren Geschmack, reagirt sauer und löst sich wenig in kaltem Wasser, mehr in Weingeist und Aether, und leicht in diesen siedenden Flüssigkeiten, weniger, wenn sie Salpetersäure enthalten. Sie schmilzt bei gelinder Erwärmung und ist ohne Veränderung flüchtig, zerfällt aber beim raschen Erhitzen unter Verpuffung, welche auch beim vorsichtigen Erhitzen mit Phosphor oder Kalium eintritt; von Chlor, Salzsäure und concentrirter Salpetersäure wird sie nicht verändert und von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst; die schwefelsaure Auflösung läßt beim Vermischen einen großen Theil der aufgelösten Kohlenstoffsäure wieder fallen und entwickelt beim Vermischen mit Braunsteinpulver salpetrige Säure. Die Salze dieser Säure sind fast alle in Wasser mehr oder minder löslich, zersetzen sich bei langsam steigender trockener Erhitzung mit Explosion und starker Lichtenwickelung und die in Wasser löslichen werden beim Kochen mit ägenden Laugen oder beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Gegenwart von Alkali oder beim Kochen mit löslichen Schwefelmetallen oder bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkali, Kalk und Eisenvitriol zersezt; im letzteren Fall bildet sich eine neue Säure, welche sich mit dem Kalk zu einer löslichen Verbindung vereinigt und in dieser Lösung mit Bleisalzen einen braunen Niederschlag giebt, der bei Zerlegung durch Schwefelwasserstoff eine neue Säure giebt, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und mit blutrother Farbe und bitterem Geschmack in Alkalien löst und mit Bleioxyd eine beim Erhitzen verpuffende Verbindung giebt.

Unter den Salzen der Kohlenstoffsäure ist das kohlenstoffsaure, picrinsaure oder picrinsalpetersaure Kali, *Kali carboxoticum* s. *nitropicricum* s. *picricum*, von Wichtigkeit, da es nicht allein mit Erfolg zur Heilung der Wechselfieber angewendet worden ist, sondern auch in seiner Bildung die Kalisalze in ihren Lösungen erkannt werden; man erhält es leicht dadurch, daß man eine mäßig concentrirte Auflösung irgend eines Kalisalzes mit einer Auflösung von Kohlenstoff übergießt, wo sich beim langsamen Vermischen beider Lösungen das neue Salz in gelben, glänzenden, mit Regenbogenfarben spielenden, langen, in 260 Theilen kaltem und 14 Theilen heißem Wasser löslichen Prismen abscheidet, die auf einem Platinblech vorsichtig erhitzt in ihren einzelnen Theilen mit gleichsam pelotonfeuerartiger Explosion zersetzen.

Zwei andere Säuren werden nach Frischsche aus dem Indigblau durch die Einwirkung ägender Alkalien in der Wärme gebildet; bringt man nämlich feingepulvertes Indigblau in siedende Aeglaue von 1,45 spec. Gewicht, so wird es schnell mit tiefgelbrothbrauner Farbe, aber ohne Entwicklung von Ammoniak gelöst; die mit Wasser verdünnte Lösung

wird an der Luft blau gefärbt und giebt, wenn sie mit einer Mineralsäure so weit gesättigt wird, als noch ein blaugrüner Niederschlag entsteht, eine goldgelbe Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Essigsäure einen voluminösen, flockigen, fernesfarbigen Niederschlag fallen läßt, welcher die Chrysanilsäure sein soll, die nach dem Auswaschen mit Wasser noch als feuchter Brei mit ihrem gleichen Volumen Aether geschüttelt und die entstehende goldgelbe ätherische Lösung abgenommen und verdunstet wird; diese Säure scheint jedoch noch zusammengesetzter Natur zu sein, wie schon aus den verschiedenen Resultaten hervorgeht, die bei der Zerlegung ihrer Verbindungen erhalten wurden. Wird hingegen Indigblau in siedender Aegkallilauge von 1,35 spec. Gewicht gelöst, die Lösung zuweilen verdünnt und wieder eingekocht und die Lösung vor dem völligen Lösen des Indigblaus in kleinen Portionen mit Brauneisenpulver vermischt, bis ein Theil derselben an der Luft sich nicht mehr blau färbt, so giebt sie beim Vermischen mit Säuren nur einen schwachen Niederschlag von graubrauner Farbe und enthält neben freiem Kali das Kalisalz einer Säure, welche F r i e s c h e untersucht und auch L i e b i g elementarisch zerlegt hat; sie ist Anthranilsäure benannt worden und wird auf die Weise isolirt, daß man die alkalische Lauge mit heißem Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, das vom Niederschlag getrennte Filtrat mit Kali neutralisirt und eindampft, den aus schwefelsaurem und anthranilsaurem Kali und einer braunen färbenden Substanz bestehenden Rückstand mit warmem Alkohol von dem darin unlöselichen schwefelsaurem Kali trennt, die geistige Lösung verdunstet, den Rückstand in Wasser auflöst und die Lösung mit Essigsäure übersättigt, wobei sich die Anthranilsäure in orangegelben Krystallen abscheidet und zur weiteren Reinigung mit Kalkmilch und die gelbliche Lösung mit Thierkohle gekocht und das Filtrat der Abkühlung überlassen, das ankrystallisirte Kalisalz in heißem Wasser gelöst und heiß durch Essigsäure zerlegt wird; beim Erkalten krystallisirt die Anthranilsäure als Hydrat in halb Zolllangen, gelblichen, regelmäßigen, mit zwei Flächen zugeschärften, durchsichtigen Blättern; sie löst sich schwierig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, hat in ihren Lösungen den Geschmack der Benzoesäure und saure Reaction und zerfällt mit grobgepulvertem Glas vermenget der trockenen Destillation unterworfen in Kohlenäure und eine sauerstofffreie organische Base, Anilin (s. oben unter den Alkaloiden); sie enthält die Elemente der Benzoesäure + 1 Aequiv. Stickstoff oder die des Indigweißes, jedoch minus 2 Aequiv. Kohlenstoff, vertreten durch 1 Aequiv. Sauerstoff, denn ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{14}H_6NO_3 + HO$ .

### Krappfarbstoffe.

Allgemeines. Die Wurzel von *Rubia tinctorum*, bekannt unter dem Namen Krapp (s. Bd. 1. S. 247) ist wegen ihrer häufigen Anwendung als Farbmittel sehr oft der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, theils in wissenschaftlichem, theils in merkantilischem Interesse und in letzterer Beziehung insbesondere deshalb, um die wahre Natur des nur an wenigen Orten bekannten sog. Türkischrothfarbens zu ermitteln. Schon Bucholz unterschied in dem Krapp ein extractives und ein harziges Krapproth, die beide lange Zeit als die wirklichen Farbstoffe des Krapps betrachtet wurden, bis Kuhlmann darthat, daß sie Gemenge seien und durch Behandlung der Wurzel mit kaltem Wasser

ein Krappgelb (Xanthin) und durch nachherige Behandlung mit kochendem Wasser u. s. w. ein Krapproth (Erythrodanin) darstellte; ähnliche Resultate erhielt Zenned, nur daß dessen Krapproth sauer reagirte. Colin und Robiquet suchten nachzuweisen, daß das reine Krapproth das von ihnen entdeckte Alizarin sei, fanden aber zugleich auch einen anderen flüchtigen, purpurnen Farbstoff, den sie Purpurin nannten; Gauttier de Claubry und Persoz, welche die Colin- und Robiquet'schen Untersuchungen einer Revision unterwarfen, erhielten wiederum abweichende Resultate und beschrieben auch einen rosenrothen Farbstoff. Alle diese Untersuchungen geben aber noch keinen Aufschluß über die wahre Natur des Krappfarbstoffes, da die aufgefundenen farbigen Stoffe sich immer wieder als Gemenge erwiesen; auch mag die Art und Weise, wie der Krapp bei seiner Einsammlung und weiteren Zubereitung, so wie der Standort einen wesentlichen Einfluß auf die Bestandtheile desselben ausüben. Die genaueste Untersuchung über den Krapp und dessen Bestandtheile hat im Jahr 1835 Kunze angestellt, welcher in demselben drei in Wasser unlösliche rothe Farbstoffe, die sämmtlich zum Färben angewendet werden können, einen in Wasser löslichen gelben Farbstoff und einen darin unlöslichen braunen aufgefunden und beschrieben hat; diese verschiedenen Farbstoffe nannte er Krapppurpur, Krapporange, Krappgelb und Krappbraun, die er auf folgende Weise aus dem Krapp darstellte und beschreibt.

1) Krapppurpur; die Wurzel wird zuvor mit lauem Wasser ausgewaschen, dann aber mit einer Alaunlösung ausgekocht, die Abkochung von der beim Erkalten sich abscheidenden rothbraunen Substanz getrennt und hierauf mit Schwefelsäure vermischt, wo sich nach einigen Tagen ein rother Niederschlag absondert, welcher erst mit reinem, dann zur Entfernung der mit niedergeschlagenen Thonerde mit salzsäurehaltigem und hierauf wieder mit reinem Wasser ausgewaschen, in Alkohol von 90% gelöst, die Lösung verdunstet und das sich abscheidende krystallinische Pulver durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Alkohol gereinigt wird. Der so dargestellte Krapppurpur bildet ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser mit dunkelrosenrother Farbe löst, sich aber beim Erkalten nicht wieder abscheidet; in Weingeist und Aether löst es sich mit orangegelber Farbe, die Lösung in ersterem wird aber bei Zusatz von Wasser getrübt; von kochenden verdünnten Säuren wird er mit gelber Farbe und von concentrirter Schwefelsäure mit hochrother Farbe gelöst und vom Wasser aus letzterem wieder gelb niedergeschlagen, von kochenden reinen und kohlensauren Alkalien aber mit kirschrother Farbe aufgenommen; er löst sich ferner in kochender Alaunlösung und auch in Kaltwasser, aber erst nachdem aller Kalk als Lack niedergeschlagen ist und beim Kochen mit Wasser und Kreide verbindet er sich gänzlich mit letzterer; der Krapppurpur schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich dabei zum Theil als ein rothes Pulver oder eine rothe zähe Masse, wird aber auch zum Theil zersezt. Der Krapppurpur ist zwar ein Farbstoff und färbt Kattun hochroth bis braunroth, geht aber bei der Türkischrothfärberei nicht mit ein und wird hier absichtlich durch Behandlung der Krappstotte mit Kreide entfernt. Er stimmt im Wesentlichen mit dem von Robiquet und Colin beschriebenen Purpurin überein, welches diese Chemiker auf ähnliche Weise aus dem Krapp, aber ohne vorherige Behandlung desselben mit Wasser und nachherige Abscheidung der rothbraunen Substanz erhielten und als

einen purpurrothen, in Nadeln flüchtigen, in Weingeist mit dunkelrother, in Alkalien mit hellrother Farbe auflösblichen Körper beschreiben.

2) Krapproth; der beim Erkalten des alaunhaltigen Auszuges des Krappes sich abscheidende rothbraune Körper enthält den rothen Farbstoff neben Krapppurpur und das Roth wird auf die Weise rein dargestellt, daß man den Absatz mit schwacher Salzsäure auskocht, dann den Rückstand mit siedendem Alkohol auszieht, die Lösung verdunstet, den Rückstand mit Weingeist wäscht, endlich mit Alaunlösung kocht und den Bodensatz durch Wiederauflösen in Aether reinigt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Krapproth, welches so oft noch mit Alaunlösung gekocht und in Aether gelöst und wieder verdunstet wird, als sich jene noch gelb färbt. Das Krapproth stellt ein braungelbes, orangefarbenes Pulver dar, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser mit dunkelgelber Farbe, scheidet sich beim Erkalten in gelben Flocken ab und wird von Weingeist und Aether mit röthlichgelber, von verdünnten Säuren mit gelber, von concentrirter Schwefelsäure mit ziegelrother, von Aegkali mit veilchenblauer, von kohlen-saurem Natron mit rother, von Ammoniak mit purpurrother und von Kalkwasser mit gleicher Farbe und mit Abscheidung eines blauen Lacks, aber nicht von Alaunlösung aufgenommen; beim Kochen des Krapprothes mit Wasser und Kreide erhält man eine rothe Lösung. Er schmilzt in gelinder Hitze zu einer orangegelben Flüssigkeit, die sich mit Hinterlassung von Kohle in gelben, zu glänzenden, orangefarbenen Nadeln sich verdichtenden Dämpfen verflüchtigt. Das Krapproth ist der eigentliche Farbstoff für die Türkischrothfärberei und stimmt im Wesentlichen mit dem von Robiquet und Colin entdeckten und später von Robiquet näher beschriebenen Alizarin überein; man erhält dieses nach Letzterem am reinsten auf die Weise, daß man den Krapp vorläufig durch Behandeln mit kaltem Wasser von dem gelben Farbstoff befreit, dann mit Alkohol erschöpft, den Auszug verdunstet, den Rückstand durch Behandlung mit Aether von Fett befreit und das in Aether Unlösliche nach dem Trocknen vorsichtig erhitzt, wobei das Alizarin unter Verbreitung eines aromatischen Benzögeruches in langen gelbrothen Nadeln oder Flocken sublimirt; es löst sich nicht in kaltem, in geringer Menge und mit Rosafarbe in heißem Wasser, mit rother Farbe in 212 Theilen Alkohol und mit gelber oder Orangefarbe in 160 Theilen Aether, auch etwas und mit röthlich gelber Farbe in Schwefelalkohol, ätherischen und fetten Oelen, nicht in verdünnten Säuren, mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird, und mit geringer Fersetzung in Salpetersäure und Salzsäure, wird von Chlor wenig, von Jod gar nicht verändert und bildet mit den Alkalien röthlich violette auflösbliche und mit den Erden und Metalloxyden violette oder rothbraune unauflösbliche Verbindungen.

3) Krapporange; dieser Farbstoff ist den vorigen ähnlich und kommt mit ihnen beigemengt vor, unterscheidet sich aber durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol; man erhält ihn am besten auf die Weise, daß man die abgewaschenen ganzen Wurzeln 16 Stunden lang mit der achtfachen Gewichtsmenge Wasser bei  $+15^{\circ}\text{C}$ . macerirt, den braunen Auszug durch Mouffelin feiht und den Rückstand nochmals bei gleicher Temperatur mit Wasser macerirt; man überläßt dann die Auszüge der Ruhe, gießt sie von dem Bodensatz ab und stellt die Flüssigkeit wieder in Ruhe, wo sich in Verlauf von 4 bis 6 Stunden kleine, schimmernde Krystallblättchen abscheiden, die auf einem Filter gesammelt,

in kochendem Weingeist gelöst und nach dem Auskrystallisiren so lange mit kaltem Weingeist gewaschen oder so oft aus heißem Alkohol umkrystallisirt werden, bis sich eine Probe derselben mit rein gelber, ohne alle Beimischung von rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst. Das Krapporange stellt nach dem Trocknen ein gelbes Pulver dar, löst sich schwer in kaltem, leichter und mit gelber Farbe in heißem Wasser auf, woraus es sich beim Erkalten zum Theil in orangegelben Flecken wieder ausscheidet, wird von kaltem Alkohol wenig, von heißem mit hochgelber Farbe aufgenommen, scheidet sich beim Auflösen zum größten Theil wieder krystallinisch ab und löst sich leicht in Aether, mit gelber Farbe in Säuren, mit dunkelrosenrother, an der Luft orange werdender Farbe in Nigkallilauge, mit braunrother Farbe in Ammoniak, mit Orangefarbe in kohlensaurem Natron und mit gelber Farbe in siedender Alaunlösung, färbt sich beim Kochen im Kalkwasser gelblich und verliert dadurch sein Farbevermögen und schmilzt in der Hitze zu einem dunkelbraunen Liquidum unter Entwicklung eines gelben Dampfes, der sich zu einer gelbbraunen, beim Umsublimiren Kohle hinterlassenden Masse verflüchtigt. Es färbt Kattune orange und scheint mit dem von Robiquet bei kalter Behandlung des salzigen Markes des Krapps mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung sich abscheidenden orangegelben, selbst in heißem Wasser und kaltem Alkohol nur wenig, leichter und mit gelber Farbe in heißem Alkohol und in Aether, wenig in Essigsäure, mehr in concentrirter Schwefelsäure, in Kali mit rosenrother, in Ammoniak mit braunrother Farbe löslichen, in der Hitze zum Theil krystallinisch sublimirenden Farbstoff identisch zu sein.

4) Krappgelb; erhält man durch Fällen des kalten wässerigen Krappauszuges mit Kalk, Lösen des gewaschenen Niederschlages in Essigsäure, Entfernen der übrigen Farbstoffe durch Einlegen gebeizter Wolle in die Lösung, Verdampfen der Flüssigkeit, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Fällen der geistigen Lösung mit Bleizucker und Zersetzen des ausgewaschenen scharlachrothen Niederschlages (in Wasser vertheilt) mit Schwefelwasserstoff, wo beim Verdunsten des Filtrates ein gelbes, gummiartiges, in Wasser und Weingeist leicht lösliches Extrakt hinterbleibt, welches sich aber nicht zum Färben von Zeugen eignet. Das von Kuhlmann dargestellte Kanthin ist ein Gemenge von Krappgelb und Krapporange, welches er auf die Weise darstellte, daß er das geistige Krappwurzelextrakt mit Wasser auszog, die wässerige Lösung mit Bleizucker und nach dem Entfernen des Niederschlages mit Barytwasser fällte und den rothen Barytniederschlag durch Schwefelsäure zersetzte, wo er nach der weiteren Reinigung ein gelbes, bittersüßes, sehr lösliches, von Schwefelsäure grün gefärbt werdendes und mit Basen rothe Verbindungen bildendes Extrakt erhielt; Berzelius schlägt, statt mit Barytwasser, die durch Bleizucker gefällte Flüssigkeit mit Bleiessig nieder, zersetzt die rothe Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff und behandelt das durch Verdampfen des Filtrates erhaltene Extrakt mit Alkohol oder Aether.

5) Krappbraun; ist eine in Wasser und Weingeist unlösliche Substanz und wird aus dem Krapp durch Behandeln mit alkalischen Flüssigkeiten ausgezogen und aus dieser Lösung durch Säuren gefällt; es ist zum Färben nicht anwendbar, mag aber doch die verschiedenen Nuancirungen beim Krappfärben bedingen.

Die drei rothen Farbstoffe sind es, welche für sich oder mit einander vermengt in der Färbekunst angewendet werden und nach dem absoluten

Gehalt den Werth des Krappes bestimmen. Man bereitet auch einen Krapplack, welcher wegen seiner Schönheit und Dauerhaftigkeit in der Malerei sehr geschätzt ist und nach Robiquet und Colin sehr schön auf die Weise bereitet wird, daß man 2 Theile Krapp und 8 Theile Wasser 10 Minuten lang macerirt, dann auspreßt, diese Maceration noch zweimal wiederholt, den ausgezogenen Krapp mit einer Auflösung von 1 Theil Alaun in 12 Theilen Wasser 2 bis 3 Stunden lang im Wasserbad erwärmt und die abfiltrirte Flüssigkeit nach und nach, fractionenweise, mit reinem kohlen-sauren Natron fällt; die erste Fällung ist die schönste.

Durch die von Runge ausgeführten Untersuchungen ist zwar die Kenntniß der Krappfarbstoffe sehr gefördert worden, aber immer ist noch der Zweifel nicht gehoben, ob die rothen Farbstoffe als präexistirende oder gebildete Stoffe zu betrachten sind; einerseits spricht für die Präexistenz, wenigstens eines rothen Farbstoffes, die Erfahrung von Robiquet, daß durch Besuechten mit concentrirter Schwefelsäure und längeres Stehen dieser Mischung verkohlter Krapp bei gelindem Erhitzen auf Papier, welches auf einer Metallplatte liegt, schon vor dem Zeitpunkt, in welchem die Schwärzung des Papiers statt finden würde, prächtig rothe, seidenartige Nadeln von Alizarin emporsteigen, welche wegen Gehaltes an einer fetten Substanz weniger löslich in Wasser und Beizmitteln sind, aber durch vorheriges Abspülen mit wenig Alkohol diese Schwerlöslichkeit verlieren. Andererseits spricht gegen die Präexistenz des rothen Farbstoffes die gelbe, nicht im geringsten rothe Farbe der frischen Krappwurzel und die oft gemachte Beobachtung, daß sich die reiche rothe Farbe der älteren Wurzel erst durch einen eigenthümlichen Proceß, bei dem der Zutritt atmosphärischer Luft von entschiedenem Einfluß und es demnach ein Verwesungs- oder Drydationsproceß ist, hervortritt, welcher nach Umständen 1 bis 3 Jahre andauert und unter Entwicklung von Kohlen-säure und eines weinigen Geruches, zuletzt von Essigsäure statt findet.

Bereits Bd. 1. S. 248 ist angegeben, daß der innerliche Gebrauch der Krappwurzel eine Rothfärbung der Knochen, der Milch und des Urins verursache, was in physiologischer Beziehung von großem Interesse ist. Diese Erscheinung ist bedingt durch die Aufnahme des rothen Farbstoffes der Krappwurzel, welcher sich leicht in eiweißhaltigen Flüssigkeiten löst, aber sich wieder durch seine große Verwandtschaft zu den phosphorsauren Salzen abscheidet. Die rothe Färbung der Knochen verschwindet erst nach längerer Zeit wieder.

### Anhang zu den Farbstoffen.

Garcinium, Gamboginum; Garcinin, Gambogin, Gummigutt-gelb, gelbes Gummigutt-harz, Gummigutt-säure.

Allgemeines. Der gelbe Farbstoff des Gummiguttes ist von John, Braconnot und Christison untersucht worden, aber erst im Jahr 1842 wurde seine wahre Natur von Büchner ermittelt. Man erhält ihn einfach auf die Weise, daß man feingepulvertes Gummigutt mit absolutem Aether einige Zeit in Berührung läßt und, nachdem sich derselbe stark gelb gefärbt hat, abgießt und eindampft, wobei ein hyacinthrothes, durchscheinendes Harz zurückbleibt, welches durch einen Rückhalt von Aether klebrig bleibt, erst in erhöhter Temperatur diesen entläßt und nach dem Erkalten hart und brüchig wird; es ist geruch- und geschmacklos, läßt sich zu einem schön gelben Pulver zerreiben und



löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol, sehr leicht aber in Aether; von Ammoniak wird es beim Erwärmen mit tiefhyacinthrother Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung sowohl durch concentrirte Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Ammoniak flockenartig oder gallertartig, als auch durch Säuren gelb, und durch salpetersaures Silberoxyd bräunlich gelb, in überschüssigem Ammoniak löslich, durch neutrales essigsaures Bleioxyd gelblich roth, durch basisch essigsaures Bleioxyd dunkelorange-farben, durch Barytsalze ziegelroth, durch Eisenorydsulfate braun, durch Zinnorydsulfate schön gelb und durch schwefelsaures Kupferoxyd grün niedergeschlagen. In sehr concentrirter Kalilauge ist das Garcinin nicht löslich, in mit 10 bis 12 Theilen Wasser verdünnter löst es sich aber sehr leicht; diese Lösung wird jedoch sowohl durch Säuren gelb, als auch durch concentrirte Auflösungen von reinem oder kohlensaurem Kali und durch concentrirte Kochsalzlösung flockig oder gallertartig niedergeschlagen. Es bildet mit den Basen seifen- oder pflasterartige Verbindungen, von denen die mit den reinen Alkalien in Wasser löslich, die mit den erdigen Alkalien und Metalloxyden in Wasser unlöslich sind und schließt sich demnach den Fettsäuren an. Das aus Ammoniak gefällte Garcinin schmilzt bei 100° und giebt in noch höherer Temperatur eine bedeutende Menge Wasser ab, wird dünnflüssiger, nach dem Erkalten durchscheinend und brüchig und verbrennt bei stärkerer Erhitzung ohne Rückstand. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe, von Salpetersäure nur theilweise gelöst und aus ersterer mit etwas modificirter Beschaffenheit beim Verdünnen mit Wasser ausgeschieden; letztere bildet beim Erhitzen Dralsäure; von Chlor wird seine Farbe gebleicht und zerstört und beim Eindampfen mit Chlorwasser erhält man eine bläugelbe, in Wasser unlösliche Substanz, welche chemisch gebundene Salzsäure enthält. Das Garcinin ist von Büchner elementarisch zerlegt worden, hat eine geringe Sättigungscapacität, in welcher Beziehung es sich auch den Fettsäuren anreicht und ist nach der Formel  $C_{60}H_{33}O_{12}$  zusammengesetzt.

In dem durch Aether vollkommen erschöpften Theil des Gummiguttes fand Büchner noch neben Gummi einen in kochendem absolutem Alkohol löslichen Stoff, der sich nach dem Verdampfen des Alkohols als ein klebriges, feuchtes, rothbraunes Extrakt darstellt, in Wasser löslich ist und in dieser Lösung weder durch neutrales, noch durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt wird, aber dann bei Zusatz von Ammoniak eine geringe Trübung und Fällung giebt.

Noch wenig untersuchte oder nur im unreinen Zustand bekannte Farbstoffe sind:

1) Gelbe Farbstoffe.

Anthokirrin wird von Niegel der Farbstoff der Blumen von *Linaria vulgaris* Bauh. genannt; es soll aus dem geistigen Extrakt der Blumen entweder auf die Weise dargestellt werden, daß man dieses erst mit Wasser wäscht, dann mit Alkohol auszieht, die geistige Lösung verdunstet, und den Rückstand in Aether aufnimmt und die ätherische Lösung verdunsten läßt, wo er in krystallinischen Wäzchen zurückbleibt; oder man löst das geistige Extrakt in kochendem Wasser, fällt die Lösung durch Kalkwasser, behandelt den rothen Niederschlag mit Essigsäure, verdunstet die gebildete Lösung, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, fällt die geistige Lösung mit Bleizucker, zerlegt den rothen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat, zieht den Rückstand mit Aether

aus, verdunstet die ätherische Lösung und nimmt den Rückstand in heißem Alkohol auf, wo dann das Anthokirin aber nur in bläugelben Würzchen erhalten wird. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar und anscheinend unzerlegt sublimirbar und löst sich mit gelber Farbe schwierig in Wasser und fetten Oelen, leichter in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, mit dunkelgelber Farbe in reinem und kohlensaurem Ammoniak, mit rother Farbe in den fixen Alkalien, mit carminrother und immer dunkler werdender Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit rother, aber bald gelb werdender Farbe in erwärmter Salzsäure und Salpetersäure; die wässerige Lösung wird durch Zinnchlorür orange-gelb, durch salpetersaures Quecksilberoxydul und durch Eisensalze bräunlich, aber nicht durch chromsaures Kali und Zodiolum gefällt.

Chelidoxanthin findet sich in der Wurzel, dem Kraut und den Blüthen von *Chelidonium majus*, worin es von Probst aufgefunden wurde; es bildet gewöhnlich eine gelbe, bröckliche, zuweilen auch undeutlich in Nadeln krystallinische Masse und löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser und in wasserhaltigem Alkohol, gar nicht in Aether; die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt, haben einen sehr bitteren Geschmack, werden nicht durch Säuren und Alkalien verändert und die wässerige wird durch Gallustinktur niedergeschlagen.

Datiscageleb ist in den Blättern und jungen Stengeln von *Datisca cannabina* enthalten, bildet eine braungelbe, durchscheinende Masse, welche bitter schmeckt und sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist löst; die gelbe Lösung wird durch Säuren blässer, durch Alkalien dunkler und durch Alaun lebhaft gelb gefärbt und nicht durch Bleizucker, aber durch Quecksilbersalze gefällt; sie färbt mit Alaun gebeiztes Wollenzeug lebhaft gelb.

Strychnochromin; das Strychnin begleitend und von Pelletier und Caventou in Verbindung mit nachfolgendem Stoff als derjenige erkannt, welchem das Strychnin die Eigenschaft verdankt, durch Salpetersäure gefärbt zu werden und demselben nur durch Behandlung seiner Lösung mit thierischer Kohle zu entziehen; es ist ein rothgelbes, geruch- und geschmackloses, neutrales, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol lösliches Pulver und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe; diese Lösung wird sowohl in der Wärme, als auch durch Wasser und desoxydirende Substanzen entfärbt; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Salpetersäure und minder deutlich durch Schwefelsäure grün, durch andere Säuren aber gar nicht gefällt.

Strychnerythrin; ebenfalls ein Begleiter des Strychnins, nicht durch Kohle demselben zu entziehen, aber leichter durch Fällung des Strychnins in Auflösung zu erhalten, ist eine gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, durch Salpetersäure roth werdende, aber nicht durch Bleizucker fällbare Substanz.

Safrangelb, Polychroit, nur wenig durch die Untersuchungen Bouillon's, Lagrange's und Vogel's bekannt, welche ihm wegen seiner großen tingirenden Kraft letzteren Namen beileigten, macht den Hauptbestandtheil des Safrans aus und wurde aus dem wässerigen Extrakt desselben durch Alkohol von 80% ausgezogen und durch Verdampfen der geistigen Lösung als eine gelbe, extraktartige, hygroskopische, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Oelen lösliche Substanz erhalten, deren wässerige Lösung sowohl durch Sonnenlicht, als auch durch Chlorwasser vollständig gebleicht und durch Schwefelsäure blau bis lila, von Salpetersäure grün, von Kalkwasser gelb, durch Barytwasser roth, durch

schwefelsaures Eisen braun, durch salpetersaures Quecksilberoxydul roth und von Bleiessig safrangelb, aber nicht durch Bleizucker gefällt wird; nach Henry ist dieses Safrangelb noch mit flüchtigem Del vermischt und reiner darzustellen, wenn man es in Alkalien löst und durch Säuren fällt oder 1 Theil Safran mit 8 Theilen gesättigter Kochsalzlösung und  $\frac{1}{2}$  Theil Aetzlauge der Destillation unterwirft und den ausgepressten, hellen Rückstand durch Säuren fällt, wo das Safrangelb dann scharlachroth, geruchlos, wenig bitter und schwierig in Wasser, auch in Aether, ätherischen und fetten Oelen löslich ist. Es dient mitunter in den Apotheken als Farbstoff, abgesehen von seinem Dasein im Extr. Croci.

Fisetgelb; der Farbstoff des Fisetholzes (von *Rhus cotinus*) stellt sich gewöhnlich als ein orangegebeles, ins Grünliche ziehender Firniß dar, ist jedenfalls aber auch krystallisirbar, hat einen adstringirenden Geschmack und löst sich leicht in Wasser; die wässerige Lösung wird durch Alkalien schön purpur, später rothgelb und auch ähnlich von Ammoniak und Barytwasser gefärbt, durch Alaun und Zinnsolution die Farbe erhöht, durch essigsaures Blei- und Kupferoxyd in rothen Flocken und durch Eisenoxydsalze unter olivengrüner Färbung braun niedergeschlagen und färbt mit Alaun gebeizte Wolle schön orange mit einem Stich ins Grünliche; in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Fisetgelb mit orangerother, ins Braune übergehender Farbe. Preisser erhielt den Grundstoff des Fisetgelbes auf die Weise, daß er die Abkochung des Holzes mit Leimlösung fällte, das Filtrat verdampfte, den Rückstand mit Aether auszog, den mit Wasser eingedampften ätherischen Auszug mit Bleiorydhydrat schüttelte, die gebildete Bleiorydverbindung nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzte und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstete. Der Grundstoff, Fustin genannt, bildet kleine, weiße, bitterlich schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle, löst sich in Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, und wird in seinen Lösungen durch die Luft und Salpetersäure gelb und durch Alkalien roth gefärbt und durch schwefelsaures Eisenoxyd dunkelolivengrün, durch Bleizucker weiß gefärbt.

Anderer gelbe Farbstoffe finden sich in *Serratula* und *Genista tinctoria*, welche dem Luteolin ähnlich sind; in *Boletus hirsutus*, in Wasser löslich und zur Seidenfärberei anwendbar; in den Tabacksblättern, nach Comwell orangefarben, nur in Säuren löslich und in der Hitze verpuffend (?), ferner in den Wurzeln von *Convolvulus Batatas*, *Polygala Senega*, *Aristolochia Serpentaria*, in den Senesblättern und Bälgen, in einigen Chinarinden, in der Hainbuchenrinde, in mehreren Weidenrinden, in der Rinde des wilden Apfelbaumes, des Nußbaumes, der Birnbäume, Maulbeerbäume und der italienischen Pappeln, in den Samen von *Trifolium repens* und *pratense*, *Trigonella Foenu graecum*, *Ligustrum vulgare* und *Asparagus officinalis*, in den Blättern von *Betula alba*, *Rhododendron ferruginum* und *Rhus radicans*, im Kraut von *Solidago canadensis* und *Medicago sativa*, in den Cephaloiden von *Baeomyces roseus* und *Aethalium septicum* u. s. w., von denen auch manche zum Färben dienen.

Der Farbstoff gelber Blüthen wird von Marquart Anthoranthin benannt; dieses ist zwar für sich in Wasser nicht löslich, läßt sich aber doch ziemlich häufig aus den Blüthen durch Wasser ausziehen, löst sich in Alkohol, Aether und Oelen und wird im trockenen Zustand von concentrirter Schwefelsäure indigblau, später purpur gefärbt, was durch Wasser wieder verschwindet, von Salzsäure erst grün und dann blau ge-

färbt, von Alkalien wenig verändert und von Bleizucker gelblich und von Eisenchlorid olivengrün gefärbt.

2) Rothe Farbstoffe.

*Dracoinin*; der harzige Farbstoff des *Drachenblutes*, ist in Masse rothbraun, mattglänzend, leicht schmelzbar, erweicht schon zwischen den Fingern und löst sich leicht in Alkohol; diese Lösung wird durch Säuren gelb, durch Alkalien roth gefärbt und, mit Schwefelsäure versetzt, durch Wasser eine Verbindung des Farbstoffs mit Schwefelsäure niedergeschlagen. *Melandri*, welcher diesen Farbstoff durch Maceration des *Drachenblutes* mit verdünnter Schwefelsäure erhielt, hält ihn fälschlich für ein Alkaloid.

*Hypericumroth*, *Johanniskrautroth*, ist sowohl in den Blüten, wie in den Früchten von *Hypericum perforatum* enthalten und durch Weingeist auszuziehen; es stellt eine dunkelrothe, harzglänzende, in dünnen Lagen durchscheinende, weiche, klebende, leicht schmelzbare, stark und kamillenartig riechende, etwas scharf und gelinde aromatisch schmeckende Masse dar, welche sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, aber leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und in erhitzten fetten Oelen, mit dunkelgrüner, und im concentrirten Zustand bei durchfallendem Licht roth erscheinender Farbe in Alkalien löst, mit den erdigen Alkalien und schweren Metalloxyden meist gelbe Niederschläge bildet und nach *Buchner* in Gaben von 2 bis 10 Gran starken Hunger erregen soll. Es ist in dem officinellen *Oleum Hyperici* enthalten.

Andere rothe Farbstoffe finden sich noch in der *Rona*, der von einer *Guilandina* abstammenden Wurzel, und in *Chayver* vor, der Wurzel von *Oltelandia umbellata*, welche in Ostindien wie der Krapp, der dort *Munjeet* genannt wird, beim Türkischrothfärben dienen; die Wurzeln mehrerer *Galiumarten*, namentlich die von *Galium boreale* und auch die Wurzel von *Morinda citrifolia* (*Mal*, *Atchy* genannt) wird wie Krapp in Indien benutzt. Die Früchte von *Areca Catechu* enthalten nach *Morin* einen braunrothen, geruch- und geschmacklosen, in kaltem Wasser und Aether unlöslichen, in kochendem Wasser, Alkohol und Alkalien löslichen Farbstoff, die *Kermesbeeren* (von *Phylolacca decandra*) nach *Bracconot* einen durch Säuren hochroth, durch Alkalien violett und gelb werdenden, durch Mann mit rother, durch Zinnchlorür mit violetter Farbe fällbaren Farbstoff, die Stengel von *Urtica dioica* im Herbst nach dem Abfallen der Blätter nach *Knezaurek* einen in Wasser löslichen, durch Zinnchlorür mit rother Farbe fällbaren und in der Seidenfärberei anwendbaren Farbstoff, der Samen von *Peganum Harmala* nach *Göbel* einen sehr schönen rothen Farbstoff (s. *Harmalin* unter den Alkaloiden), die *Cacaobohnen* nach *Lampadius* einen carmoisinrothen, neutralen, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, durch Säuren röthler, durch Alkalien schmutzig gebläuet werdenden Farbstoff, das sog. *Bois de Sable*, nach *Chevrenul* einen rothen und einen goldfarbigen, *Aurin* benannten Farbstoff, und die einen rothen Saft enthaltende Wurzel von *Sanguinaria canadensis* dient in *Carolina* zur unächten Drangefärbung der Seide und Baumwolle (vergl. übrigens *Sanguinarin* unter den Alkaloiden).

Hierher gehören auch die rothen Farbstoffe der Blumen von *Centifolia*, *Paeonia officinalis*, *Papaver Rhoeas*, *Althaea rosea*, *Dianthus caryophyllus*, *Cactus*, *Gladiolus* etc., welche man aus dem vorher durch Aether vom Fett oder Wachs befreiten Blumenblättern durch Behandeln

mit Alkohol erhält; sie stellen dunkelrothe Massen oder hochrothe Pulver dar, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und Oelen, werden gewöhnlich durch Säuren höher roth, durch Alkalien meist erst blau, durch überschüssige Alkalien grün und gelb gefärbt und durch Bleiessig weiß, durch Bleizucker seltener grün oder gelb, durch letzteren häufiger blau oder violett gefärbt und verlieren ihre Farbe durch Einwirkung des Lichtes oder des Chlors. Marquart nennt den harzigen blauen Farbstoff der Blüten Anthokyan, setzt dieses wie das Anthoranthin in Verbindung mit dem Chlorophyll, indem dieses durch Wasseraufnahme, das blaue Anthokyan aber durch Abgabe von Wasser in Anthoranthin verwandelt werde; das reine Anthokyan ist in Wasser und wasserhaltigem Weingeist mit blauer, dem Auge verschwindender Farbe löslich, aber unlöslich in absolutem Alkohol und Oelen; die Lösungen werden durch Säuren geröthet, durch Alkalien gegrünt und später gebräunt, durch Zinnchlorür violett, durch Alaun intensiv blau gefärbt und durch Bleisalze grün niedergeschlagen und verändern sich an der Luft allmählig, indem sie violett, sauer, braungelb und harzartig und dann nicht mehr durch Säuren roth gefärbt werden; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich in gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in purpurroth übergeht. Nach Marquart enthalten die orangefarbigen Blüten nur geröthetes Anthoranthin und Anthokyan in verschiedenen Verhältnissen und die weißen Blüten meist auch eine geringe Menge Farbstoff und vorzugsweise Blumenharz, Antholeucin genannt, welches wenig gefärbt und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist und von Alkali, Bleizucker und Eisenchlorid nicht verändert und von Schwefelsäure gebräunt, später aber an der Luft geröthet wird.

### 3) Blaue Farbstoffe.

Man kennt bis jetzt nur die extraktiven blauen Farbstoffe und diese so ungenau, daß man einige eben so gut zu den rothen, wie manchen rothen, der erst durch Säuren geröthet wurde, zu den blauen Farbstoffen rechnen kann. Zu den blauen Farbstoffen sind zu ziehen: das Blau der Blüten von *Viola odorata*, *Iris germanica*, *Aquilegia vulgaris*, *Malva sylvestris* etc., ferner das Violettblau der Beeren von *Vaccinium Myrtillus*, *Sambucus nigra* und *Vitis vinifera*, der Blätter von *Brassica oleracea rubra*, der blaurothen Rinde von *Raphanus sativus* u. s. w., welche sich sämmtlich in Wasser lösen, durch Säuren geröthet, durch Alkalien erst grün und später gelb gefärbt und im Licht gebleicht werden. Beständigere blaue Farbstoffe enthalten *Crozophora tinctoria* Juss. oder *Croton tinctorium* Linn., aber wahrscheinlich erst aus dem grünen durch Einwirkung der Luft entstehend und zur Bereitung der Bezetta coerulea dienend und diesem ähnlich *Mercurialis annua* und *perennis*, welche an der Luft blau werden und das Violettblau der zur Bereitung des Saftgrünes dienenden überreifen Kreuzbeeren, welches sowohl durch Alkalien, als auch durch Alaun grün gefärbt wird.

### 4) Grüne Farbstoffe.

Man hat bis jetzt einen einzigen, präexistirenden grünen Farbstoff der Pflanzen, welcher sich in allen Blättern und jungen Stengeln findet, aber durch verschiedene Einflüsse mannichfach modificirt wird, aufgefunden, nämlich das Blattgrün, welches sehr verschiedene Namen erhalten hat.

#### Blattgrün, Chlorophyll.

Dieser Stoff ist schon seit langer Zeit Gegenstand wissenschaftlicher

Untersuchungen gewesen, die jedoch alle so abweichende Resultate gaben, daß daraus leicht geschlossen werden kann, das Blattgrün sei noch mit anderen Stoffen vermengt gewesen. Als grünes Sazmehl, mit Kleber und Stärkmehl vermengt, wie sich dasselbe oft freiwillig oder beim Eindampfen frisch ausgepresster Pflanzensäfte absetzt, kennt man das Blattgrün schon lange, aber erst Einhof, Giese, Macaire-Prinsep, Decandolle, Gmelin, Pelletier und in der neueren Zeit Berzelius und Marquart beschäftigten sich mit der genaueren Untersuchung desselben und nannten es Pflanzenwachs, Phytoclorainon, harziges Blattgrün, Chlorophyll, Chlorophyllit, Chromulit, Chromull verte. Macaire stellte das Blattgrün auf die Weise dar, daß er die Blätter irgend einer Pflanze erst mit Wasser und dann mit Aether extrahirte und hierauf das Blattgrün durch Alkohol auszog, die geistige Lösung verdunstete und den Rückstand durch Behandlung mit Wasser vom Extraktivstoff befreite. Keiner erhält man es nach Berzelius, welcher hierzu die intensiv grün gefärbten Blätter des Maulbeerbaumes (*Sorbus s. Crataegus Aria*) verwendete, wenn man diese im frisch gesammelten und zerquetschten Zustande mit Aether erschöpft, den filtrirten ätherischen Auszug bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt, diesen mit absolutem Alkohol extrahirt, die filtrirte geistige Lösung vorsichtig verdunstet, den Rückstand mit Salzsäure behandelt, die smaragdgrüne Lösung von der dunklen Substanz abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser fällt, das abgesetzene Blattgrün mit Wasser auswäscht und auskocht, wobei sich eine geringe Menge einer gelben Substanz löst, dann den in Wasser unlöslichen Theil in Kalilauge aufnimmt, die Lösung von der abgesetzenen schwarzen Substanz abgießt und mit Essigsäure fällt, das abgesetzene reine Blattgrün aber auswäscht und trocknet. Es stellt dann eine dunkelgrüne, gepulvert grasgrüne Substanz dar, löst sich nicht in Wasser und wenig, aber vollständig in Alkohol und Aether; beide Lösungen werden durch Wasser gefällt; im feuchten Zustand ist das Blattgrün in Alkohol und Aether löslich. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich mit smaragdgrüner Farbe auf und beide Lösungen werden durch Wasser gefällt, wobei die über dem ausgeschiedenen Blattgrün stehende schwefelsaure Flüssigkeit eine Aquamarinfarbe behält und die concentrirte salzsaure Auflösung ohne Zersetzung des Blattgrünes verdunstet werden kann. In ägender Kalilauge löst sich das Blattgrün leicht und beim Verdunsten der Lösung setzt sich Blattgrünkali ab, welches sich mit schön grüner Farbe in Wasser löst und durch Alaunlösung grün gefällt wird; auch mit Kalk und Baryt verbindet sich das Blattgrün zu in Wasser unlöslichen Verbindungen, denen Alkohol und Aether nichts entzieht. Das Blattgrün gibt bis + 200 erhitzt nur eine Spur Feuchtigkeit ab, ohne zu schmelzen und wird sowohl durch höhere Temperatur, als auch durch die Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure zersetzt. — Berzelius beobachtete noch zwei Modificationen des Blattgrünes, nämlich eine aus getrockneten Blättern, welche zwar in seinem Verhalten gegen Reagentien dem vorigen ähnlich ist, aber eine gelblichgrüne Farbe hat und aus der salzsauren Auflösung nicht durch Wasser gefällt wird, und eine andere, welche bei der Darstellung des Blattgrünes nicht in Salzsäure gelöst wird, auch schwieriger in Weingeist löslich ist und bei der trockenen Destillation nicht, wie die beiden anderen, ein rothes Sublimat giebt. — Mit dem Blattgrün steht die im Herbst sich einstellende gelbe oder rothe Färbung der Blätter in Verbindung; Macaire,

welcher sich zuerst mit der Untersuchung der im Herbst gelb gewordenen Blätter beschäftigte, erhielt aus denselben ganz auf dieselbe Weise, wie er sein Blattgrün darstellte, eine pomeranzengelbe, schmelzbare, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen lösliche und daraus durch Alaun gelb niedergeschlagen werdende Substanz, die sowohl für sich, als auch noch in dem Pflanzenorgane enthalten wieder grün gefärbt und in Chlorophyll verwandelt werden soll; Berzelius aber, welcher gelb gewordene Birnbaumblätter mit Alkohol auszog und die geistige Lösung verdampfte, wo bei dem Erkalten theils eine körnige, theils eine schmierige gelbe, fast aber im Wesentlichen mit der körnigen übereinstimmende Masse zurückblieb, die durch schwache Kalilauge von anhängendem Fett befreit wurde, erhielt den gelben Farbstoff, welchen er Xanthophyll, Blattgelb, nennt, in Form eines gelb gefärbten leicht schmelzbaren Fettes, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, von Schwefelsäure braun gefärbt, am Licht unter Wasser weicher, und schwieriger in Alkohol löslich wird und sich in den Alkalien nicht mit grüner, sondern nur mit gelber Farbe löst und demnach seine Beobachtung bestätigt wird, daß durch Säuren einmal verändertes Blattgrün durch Alkalien nicht wieder restituirt werde; ein so verändertes Blattgrün ist aber das Blattgelb, da die Blätter im Herbst keinen Sauerstoff mehr aushauchen, sondern Sauerstoff absorbiren. Der rothe Farbstoff der im Herbst roth gewordenen Blätter soll nach Macaire durch Säuren auch wieder grün gefärbt werden; nach Berzelius erhält man das Blattroth, das er Erythrophyll nennt, aus den im Herbst roth gefärbten Blättern der Kirschbäume und Johannisbeersträucher auf die Weise, daß man sie mit Alkohol erschöpft, die Tinctur großen Theiles abdestillirt, das sich abscheidende Fett und Harz durch Filtration trennt, die klare Flüssigkeit mit Wasser vermischt, wobei sie klar bleibt, und so lange in kleinen Portionen eine Auflösung von essigsaurem Bleioryd zusetzt, als noch ein grüner, aber schnell braun werdender Niederschlag entsteht, welcher größtentheils aus pflanzensaurem Bleioryd mit wenig Blattroth besteht; so wie ein bleibend grüner Niederschlag entsteht, wird der braune Niederschlag entfernt und das Filtrat vollständig durch Bleizucker gefällt, der grüne Niederschlag aber nach dem Auswaschen und Aufrühren in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und das Filtrat im luftleeren Raum verdampft, wo eine rothbraune, schwierig in Wasser, leicht in alkalischen Flüssigkeiten lösliche Substanz zurückbleibt, deren neutrale grüne Verbindungen mit Alkalien an der Luft schnell braun werden, während die grüne Bleiorydverbindung luftbeständig ist. Berzelius fand noch, daß dieser Farbstoff bis auf kleine Farbenabweichungen gänzlich mit dem der Vogelbeeren und Johannisbeeren übereinstimmen und machte die Beobachtung, daß die Blätter derjenigen Pflanzen, welche reife rothe Beeren tragen, im Herbst roth werden. — Mit den Ansichten Berzelius' über die Natur des Blattgelbes stimmen die von Preißer bei der Untersuchung des Blattgrünes erhaltenen Resultate nicht überein; dieser brachte nämlich den filtrirten Saft gequetschter grüner Blätter mit Bleiorydhydrat in Berührung, wobei er eine grüne Bleiorydverbindung erhielt, die nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoffgas ein farbloses Filtrat gab, welches beim Verdampfen im luftleeren Raume einen dem Xanthophyll sehr ähnlichen Rückstand gab, aber unter eine Glocke mit Sauerstoffgas gebracht, von diesem absorbirte und grüne Flocken abschied; es war demnach durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases dem Blattgrün Sauerstoff entzogen und

dasselbe in Xanthoxyll verwandelt worden, während nach der Ansicht Berzelius' das Blattgelb im Herbst durch Drydation des Blattgrüns entsteht.

Holzgrün, harziges Holzgrün, Chloroxylinsäure.

Beim Faulen des Holzes in dichten Waldungen tritt oft eine dunkelgrüne, bis jetzt noch nicht erklärliche Färbung desselben ein; J. W. Döbereiner zog aus einem solchen grün gefärbten Holze durch Digestion mit Ammoniak und Fällen des Auszuges mit Säure ein dunkelgrünes, luftbeständiges Pulver aus, welches sich wenig in kaltem Wasser mit blaßgrüner, etwas mehr in Alkohol mit smaragdgrüner, gar nicht in Aether, aber in concentrirter Schwefelsäure mit olivengrüner, in Salpetersäure mit smaragdgrüner und in Alkalien mit dunkelgrüner Farbe löst; die ammoniakalische Lösung gibt beim Verdunsten eine dunkelgrüne, glänzende, durchsichtige, ammoniakhaltige Masse und die Lösungen werden durch Erden gelbgrün gefällt. Fourcroy, Bauquelin und Chevreul untersuchten ein Holzgrün, dessen Lösung in Alkohol purpurroth war und erst durch Säuren grün gefärbt wurde.

### 3) Fette Stoffe.

Allgemeines. Bereits im ersten Band S. 693 ff. sind die wichtigsten Pflanzenfette oder fetten Oele und S. 791 ff. die thierischen Fette, so weit sie für den Pharmaceuten Interesse haben, angeführt und beschrieben, und S. 644 angegeben, daß dieselben hauptsächlich aus zwei verschiedenen Stoffen, dem Elain oder dem noch bei niederer Temperatur flüssig bleibenden Theil, und dem Stearin oder dem bei gewöhnlicher Temperatur festen Theil bestehen, denen noch das Margarin beigefügt werden muß, welches gewöhnlich das Stearin begleitet. Diese Stoffe wurden längere Zeit als die näheren Bestandtheile der Fette und Oele betrachtet, bis in der neuesten Zeit dargethan wurde, daß sie Verbindungen eigenthümlicher Fettsäuren, der Stearinsäure, Margarinsäure oder Elainsäure mit einer Substanz seien, die man zwar schon seit Scheele's Zeiten kannte und Delsüß benannte, aber erst in der neueren Zeit ihrer wahren Natur nach untersucht und erkannt wurde, daß sie sowohl in den sog. näheren Bestandtheilen der Fette und Oele, als auch gegen andere Säuren die Rolle einer Basis spielt und jene nur als salzartige Verbindungen zu betrachten sind. Das Elain, Stearin und Margarin wird daher in der Reihe der Salze beschrieben werden, während das Delsüß, jetzt gewöhnlicher Glycerin genannt, sowie auch das ihm analoge Aethyl oder Cetylorydhydrat, ein Produkt der Versuchung des Wallrathes wegen der Analogie ihrer Verbindungen mit dem Alkohol oder Aether diesem angereihet und hier nur die nach ihrer wahren Natur noch nicht vollkommen ermittelten krystallisirbaren Fette des Wallrathes, der Galle, der Ambra und des Vibergeills, obgleich sie sämmtlich animalischer Abstammung sind, beschrieben werden sollen.

Cetinum; Cetin, Wallrathfett.

Allgemeines. Der Wallrath besteht nach Chevreul hauptsächlich aus einem festen krystallisirbaren Fett mit einer geringen Menge flüssigem Oel und man erhält ersteres rein, wenn der Wallrath mit siedendem Alkohol von 0,816 spec. Gewicht ausgezogen und die beim Erkalten der hellen Lösung sich abscheidende krystallinische Substanz so oft aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird, bis die nach dem Erkalten über den



Krystallen befindliche Flüssigkeit nach dem Verdampfen einer Probe keine ölige Substanz hinterläßt. Das Cetin krystallisirt aus der heiß gesättigten Lösung in Alkohol in feinen, weißen, perlmutterglänzenden Blättchen, ist ohne Geruch und Geschmack und schmilzt bei + 49° C. zu einem farblosen Del, welches beim Erkalten zu einer fast harten, weniger fett als der Wallrath anzufühlenden, strahlig krystallinischen Masse erstarrt; es löst sich in 40 Theilen kochendem Alkohol von 0,821 spec. Gewicht, leichter in stärkerem heißem Alkohol und Aether, welche Lösungen beim Erkalten theilweise oder gänzlich erstarren, und in Holzgeist, ätherischen und fetten Oelen. Bei + 360° C. verflüchtigt sich das Cetin ohne Zersetzung vollständig, bei der trockenen Destillation in höherer Temperatur nur theilweise und unter Bildung brennbarer Gase und von Clain- und Margarinsäure, welche mit einem in Weingeist und Kali nicht löslichen Oele, einer braunen Substanz und unzersehtem Cetin vermengt 90% einer bei + 23,5° C. schmelzenden Masse ausmacht, die aber nach Buffy und Lecanu kein Aethyl enthält; durch ätzende Alkalien zerfällt das Cetin, besonders leicht bei Gegenwart von margarinsäurem Alkali in Aethyl und Margarinsäure und Clainsäure, weshalb Dumas nach der Chevreul'schen Elementaranalyse des Cetins annimmt, daß es eine Verbindung von 2 Aequiv. Margarinsäure und 1 Aequiv. Clainsäure mit 3 Aequiv. Cetyloryd (Aethyl) sei, Liebig aber dagegen bemerkt, daß es dann den übrigen salzartigen Verbindungen der beiden Säuren analog 4 Aequiv. Cetyloryd enthalten müßte.

Von dem Cetin unterscheiden sich durch ihr abweichendes Verhalten gegen ätzende Alkalien insbesondere die drei nachstehenden Fettarten.

Cholstearinum, Cholestearinum, Cholsterinum, Cholstearin, Cholestearin, Cholsterin, Gallenfett, Gallensteinfett.

Allgemeines. Dieses Fett wurde zuerst von Leop. Smelin in der Galle nachgewiesen, aus welcher es sich unter gewissen abnormen, krankhaften Zuständen der Gallenblase häufig in feinartigen Concretionen, den sog. Gallensteinen, absetzt; es findet sich auch im Blut und im Gehirn (vergl. jedoch den Anhang), im Eigelb und im Moschus und ist auch ein Bestandtheil des rohen Knochenöles oder Thiertheeres. Man stellt es gewöhnlich aus den Gallensteinen und auf die Weise dar, daß man diese nach dem Auskochen mit Wasser und Pulverisiren der wieder erstarrten Masse mit kochendem Alkohol behandelt und die beim Erkalten der klaren Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit verdünnter Kalilauge von den beigemischten fetten Säuren befreit. Aus dem getrockneten Blutsrum und dem Eigelb der Hühnereier läßt sich das Cholsterin durch Aether ausziehen. — Das Cholsterin krystallisirt in großen, weißen, perlmutterglänzenden Blättern, ist leichter als Wasser, schmilzt bei + 137° C. zu einer farblosen, öartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer blätterig krystallinischen, leicht pulverisirbaren und beim Reiben stark elektrisch werdenden Masse erstarrt, ist geruch- und geschmacklos und löst sich wenig in kaltem Alkohol, aber in 9 Th. siedendem Weingeist von 0,84 und in 5,54 Th. von 0,816 spec. Gewicht und nimmt beim Erkalten der geistigen Lösung 5,1 bis 5,2% Alkohol auf, welchen die glänzenden Krystalle ohne Verlust des Glanzes leicht wieder entlassen; es löst sich auch in Aether und Holzgeist, aber schwierig in Terpenthinöl. Das Cholsterin ist bei abgeschlossener Luft ohne Zersetzung flüchtig, bei rascher Erhitzung wird aber der zu-

rückbleibende Theil verändert, seine Dämpfe sind entzündlich und brennen mit ruhender Flamme; mit den Alkalien geht es auf keinerlei Weise eine Verbindung ein, aber nach Wagner löst sich 1 Theil Cholesterolin in 4 Theilen in Wasser gelöster Seife; durch erwärmte Schwefelsäure wird es zerlegt und durch Kochen mit mäßig concentrirter Salpetersäure in die von Pelletier und Caventou entdeckte Cholesterolinsäure, Cholestearinsäure oder Gallenfettsäure, Acidum cholestericum s. cholestearicum, verwandelt, welche im gereinigten Zustand schwach gelblich gefärbte Nadeln darstellt, leichter als Wasser ist, bei + 58° schmilzt, geruch- und geschmacklos ist, sauer reagirt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen löst, mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen basischen Dryden aber schwer- oder unlösliche Verbindungen bildet und in der Hitze zerlegt wird. Das Cholesterolin ist von Chevreul, Couerbe und Marchand, die Cholesterolinsäure von Pelletier und Caventou elementarisch zerlegt worden; die ersteren erhielten ziemlich gleichstimmende Resultate, nach denen sich zwei nur wenig verschiedene Formeln, nämlich  $C_{38}H_{72}O$  oder  $C_{36}H_{72}O$ , berechnen lassen, von denen man aber noch nicht bestimmen kann, welches die richtige sei; die Cholesterolinsäure besteht aus 51,95 C., 7,14 H., 8,51 N. und 32,40 O.

#### Ambracinum, Ambräin, Ambrafett.

Allgemeines. Diese Substanz ist von Bucholz entdeckt, von Lagrange als Fettwachs erklärt und von Pelletier und Caventou untersucht worden, macht den Hauptbestandtheil der grauen Ambra aus und wird aus dieser ganz wie das Cholesterolin aus den Gallensteinen dargestellt. Das Ambräin krystallisirt aus seiner geistigen Lösung beim Verdunsten derselben in zarten, weißen, perlmutterglänzenden Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 37,5° C., ist gleich löslich in kaltem und heißem Weingeist, auch in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, wird bei der trockenen Destillation theilweise zerlegt, ist durch Alkalien nicht verseifbar und wird durch Erhitzen mit mäßig concentrirter Salpetersäure in die von Pelletier und Caventou entdeckte Ambräinsäure oder Ambrafettsäure, Acidum ambracicum, verwandelt, welche im reinen Zustand kleine gelbliche Tafeln bildet, bei + 100° schmilzt, schwach riechend, aber geschmacklos ist, sauer reagirt, sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst und mit den Alkalien leicht, mit den übrigen basischen Dryden aber schwer- oder unlösliche, gelb gefärbte Verbindungen bildet. Das Ambräin, wie die daraus gebildete Ambräinsäure ist bis jetzt nur von Pelletier und Caventou elementarisch zerlegt und ersteres aus 83,37 C., 13,62 H. und 3,31 O., letztere aus 54,93 C., 7,01 H., 4,71 N. und 33,75 O. zusammengesetzt gefunden worden.

#### Castorium, Castorin.

Allgemeines. Ist von Brandes entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß er die gesättigte Tinktur von 1 Theil Vibergel mit 6 Theilen Alkohol der Abkühlung überließ, das sich hierbei abscheidende gewöhnliche Fett entfernte und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überließ, wobei das Castorin auskrystallisirte und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Weingeist gereinigt wurde; es krystallisirt in feinen, vierseitigen, durchsichtigen Nadeln, schmilzt in kochendem Wasser und erstarrt beim Erkalten zu einer festen, durchsichtigen, harten und pulverisirbaren Masse, hat einen schwachen Geruch und Geschmack nach Vibergel, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Alkohol, in Aether und erhitzten ätherischen Oelen und ohne Veränderung in erhitzter

verdünnter Schwefelsäure, concentrirter Essigsäure und ägenden Alkalien, scheint mit den Dämpfen des kochenden Wassers flüchtig zu sein und durch Salpetersäure in eine der Cholsterinsäure oder Ambränsäure ähnliche Säure verwandelt zu werden.

#### Anhang.

Das Gehirn ist früher von L. Gmelin untersucht und in demselben außer Cholsterin ein anderes Fett, das Cerebrin und eine mehr wachsartige Substanz, das Gehirnwachs aufgefunden worden; Couerbe wollte jedoch neben dem Cholsterin in dem Gehirn noch vier andere Fettarten gefunden haben, während die neueren Untersuchungen Fremy's und R. D. Thomson's wieder nur auf drei eigenthümliche Substanzen des Gehirns, welche sich aber auch in dem Rückenmark vorfinden, hinweisen, die Cerebrinsäure, Oleophosphorsäure und Cerebrolein benannt worden sind.

Die Cerebrinsäure erhält man nach Fremy auf die Weise, daß man das Gehirn mit Aether extrahirt, den Auszug abdestillirt und den klebrigen Rückstand in der Kälte mit Aether vertheilt, wobei eine weiße, aus Cerebrinsäure, Oleophosphorsäure, Natron und phosphorsaurem Kalk bestehende Substanz ungelöst bleibt, welche in schwach mit Schwefelsäure versetztem siedendem Alkohol aufgenommen wird; die beim Erkalten des Filtrates sich abscheidende Cerebrinsäure wird durch Waschen mit kaltem Aether von anhängender Oleophosphorsäure befreit. Nach Thomson wird das möglichst von Membranen getrennte, klein zerschnittene Gehirn mit der 20fachen Gewichtsmenge schwacher Aetzkalilauge bei gelinder Wärme so lange digerirt, bis ein homogener Brei entstanden ist, welcher sich in der Ruhe in einen weißen, äußerst feinen Niederschlag und eine klare alkalische Flüssigkeit trennt, die abgegossen und der Niederschlag mit Wasser übergossen wird; nach dem Absetzen wird dieses abgegossen und der Niederschlag mit Weinsäure bis zum Sieden erhitzt, der auf die Oberfläche sich begebende weiße Niederschlag abgenommen, mit kochendem Wasser ausgewaschen und auf einem porösen Ziegelstein ausgebreitet getrocknet, dann aber zur Entfernung des Cholsterins mit Aether gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Cerebrinsäure ist körnig, krystallinisch, weiß, quillt in siedendem Wasser nach Art des Stärkekülers auf, ohne sich merklich zu lösen, löst sich aber leicht in siedendem Alkohol und bildet mit den Basen eigenthümliche Verbindungen, die sich durch ihre schwere Löslichkeit in Wasser und Weingeist auszeichnen, denn schon beim Kochen dieser Säure mit verdünnter Kalilauge bildet sich eine unlösliche Verbindung und beim Vermischen der heißen weingeistigen Lösung der Cerebrinsäure mit einer weingeistigen Aetzkalilösung entsteht ein beinahe unlöslicher Niederschlag; mit Kalk, Baryt und Strontia verbindet sich die Cerebrinsäure ebenfalls direkt und diese verliert dadurch ihre Fähigkeit, in Wasser aufzuquellen. Die Cerebrinsäure schmilzt erst sehr nahe bei ihrem Zerlegungspunkt und verbrennt, unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen, sauer reagirenden Kohle, mit einem ganz eigenthümlichen Geruch; nach den ziemlich gleichstimmenden elementarischen Untersuchungen von Fremy und Thomson enthält die Cerebrinsäure außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff und Phosphor; sie besteht nämlich nach

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Phosphor.	Sauerstoff.
Fremy aus	66,7	10,6	2,3	0,9	19,5
Thomson „	67,04	10,85	2,24	0,46	19,41.

Die Oleophosphorsäure ist in absolut reinem Zustande noch unbekannt; man erhält sie mit Cholesterin, Cerebrolein und einer Spur von Cerebrinsäure vermischt nach Fremy auf die Weise, daß man die ätherische Flüssigkeit, aus welcher sich die Cerebrinsäure (s. oben) abgesetzt hat, zur Trockne verdunstet, den Rückstand durch Behandeln mit einer verdünnten Säure von dem anhängenden Natron befreit und ihn dann mit siedendem Alkohol auszieht; die Oleophosphorsäure scheidet sich beim Erfalten der geistigen Lösung als eine gelbe, ölarartige, klebrige Substanz aus; sie löst sich nicht in Wasser, quillt aber in siedendem Wasser etwas schleimartig auf und löst sich in heißem Alkohol und in Aether; beim längeren Sieden mit Wasser oder Alkohol zerfällt sie in Phosphorsäure und Cerebrolein (s. unten); mit den Alkalien bildet sie seifenartige Verbindungen und bei Behandlung mit überschüssigem Alkali wird sie in phosphorsaures und cerebroleinsaures Alkali und Glycerin verwandelt; an der Luft verbrennt hinterläßt sie eine stark sauer reagirende Kohle.

Das Cerebrolein, wie es sich beim längeren Kochen der Oleophosphorsäure mit Wasser bildet, wird durch Lösen in kaltem Alkohol, welcher die Cerebrinsäure und das Cholesterin ungelöst läßt, gereinigt und bleibt nach dem Verdampfen des Alkohols als eine fett anzufühlende, gelbe Flüssigkeit zurück, welche beim Verseifen in eine weiche Seife und Glycerin verwandelt wird, an der Luft mit weißer leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennt und nach Fremy ganz wie das Elain aus Menschenfett zusammengesetzt ist, nämlich aus 79,5 Kohlenstoff, 11,9 Wasserstoff und 8,6 Sauerstoff besteht.

Nach Thomson findet sich in dem Gehirn neben Cholesterin und den angeführten Substanzen noch eine andere Materie, welche in schönen, oft  $\frac{1}{2}$  Zoll langen, platten Prismen krystallisirt und in seiner Zusammensetzung wesentlich von dem Cholesterin abweicht.

#### 4) Wachs.

Allgemeines. Bereits Bd. 1, S. 779 ist angeführt, daß die Bienen das Wachs durch einen eigenthümlichen Verdauungsproceß aus dem Blütenstaub produciren; in neuester Zeit haben Dumas und Milne Edwards Beobachtungen über die Wachserzeugung der Bienen angestellt, indem sie dieselben nur mit Honig fütterten; da jedoch die Menge des erzeugten Wachses zu gering ist und füglich auf einen Wachsgehalt des verbrauchten Honigs zurückgeführt werden kann, denn 2005 Bienen consumirten innerhalb 40 Tagen nahe 835 Gramme Honig und producirten nur 11,45 Gramme (also 1,37%) Wachs, so geben diese Beobachtungen nur wenig Licht über die Wachserzeugung.

Nach den Untersuchungen John's besteht jedes Wachs, abgesehen von etwa beigemengten Harzen und anderen Stoffen, aus Cerin und Myricin und ersteres soll nach demselben Chemiker und nach Boissenot durch Behandlung mit Alkalien in Margarinsäure und eine andere Substanz, das Cerain zerfallen, daher nach der älteren Ansicht über die Bildung der Fettsäuren das Cerin eine Verbindung von Cerain und einem anderen Stoff sei, welcher durch Drydation in Margarinsäure verwandelt werde, nach der neueren Ansicht aber dasselbe ein fertig gebildetes margarinsaures Cerain sei, welches durch die Einwirkung der Alkalien zerlegt werde; das reine Myricin aber wird durch Alkalien nicht verseift. Auch Chevreul beobachtete die Bildung von Elainsäure und Margarinsäure

bei der Einwirkung der Alkalien auf Wachs neben der Abscheidung einer nicht verseifbaren, bei  $+ 74,75^{\circ}$  C. schmelzenden Substanz.

Hefß und van der Bliet hingegen suchten darzutun, daß das Wachs keineswegs aus zwei verschiedenen Substanzen, sondern wesentlich aus einer Substanz bestehe, die je nach den Umständen mehr oder weniger von einem Oxydationsprodukt derselben enthalte, welches sich auch durch die Einwirkung von Salpetersäure erzeuge; Boudet und Boissenot jedoch, so wie Ettling und in der neuesten Zeit auch Lewy wiesen nach, daß die Angabe John's richtig sei, das Myricin und Cerin aber nicht immer in denselben Verhältnissen das Wachs bilden. Schon Ettling fand, daß das Myricin und Cerain gleiche Zusammensetzung hätten, während das Cerin ärmer an Kohlenstoff und reicher an Sauerstoff sei, und Lewy zeigte, daß sowohl das Cerin und Myricin, als auch das Wachs im Ganzen gleichartig zusammengesetzt seien; er fand nämlich im Mittel in 100 Theilen

Wachs	80,3	Kohlenstoff,	13,4	Wasserstoff	und	6,3	Sauerstoff,
Cerin	80,4	"	13,4	"	"	6,2	"
Myricin	80,2	"	13,3	"	"	6,5	"

aus welchen Resultaten sich die Formel  $C_{17}H_{17}O$  oder  $C_{68}H_{68}O_4$  feststellen läßt.

Man trennt die beiden Bestandtheile des Wachses auf die Weise, daß man reines gebleichtes Wachs mit kochendem Alkohol behandelt, wobei sich der größte Theil desselben zu einer beim Erkalten gallertartig erstarrenden Flüssigkeit, welche das Cerin enthält, löst, und ein geringer Theil ungelöst bleibt, welcher das Myricin darstellt; dieses letztere schmilzt bei  $+ 65^{\circ}$  C., löst sich in 200 Theilen kochendem Alkohol und in 99 Theilen kaltem Aether, scheidet sich aus der heißen geistigen Lösung beim Erkalten in einzelnen Flocken ab, geht bei der trockenen Destillation zum größten Theil unzerseht über und wird durch kochende Aetzlauge weder verseift, noch sonst verändert, indem es denselben Schmelzpunkt und Löslichkeit beibehält. Die gallertartig erstarrte Lösung des Cerins besteht aus feinen Nadeln; nach Abscheidung des Alkohols schmilzt das Cerin bei  $+ 62^{\circ}$  C., löst sich in 16 Theilen kochendem Alkohol und giebt mit Aetzalkalilauge gekocht einen trüben Seifenleim, welcher beim Eindampfen zur Trockene und Behandeln des Rückstandes mit kaltem Alkohol eine alkalfreie, wachsartige Substanz, das Cerain, hinterläßt, das nach Boissenot bei  $+ 70^{\circ}$ , nach Ettling aber noch nicht in der Temperatur siedender Kalilauge flüchtig wird und aus seiner heißen geistigen Lösung in Flocken krystallirt. Nach Lewy wird das Cerin durch Behandlung mit Kalifalk unter Wasserstoffgasentwicklung in Stearinsäure, und nach Hefß das Cerain durch Behandlung mit Salpetersäure in eine eigenthümliche Säure, die Cerainsäure, verwandelt, welche sich auch neben Drallsäure bei der Behandlung der Weizenstärke mit Salpetersäure bildet, in Alkohol und Aether löslich ist, mit den Alkalien seifenartige Verbindungen bildet, die durch Säuren zerseht werden, und nach einer Analyse aus 73,37 Kohlenstoff, 12,14 Wasserstoff und 14,49 Sauerstoff besteht.

Wird das Wachs bei nach und nach verstärktem Feuer der trockenen Destillation unterworfen, so geht anfangs eine feste, harte, weiße Masse, die sog. Wachsbutte, später aber ein flüssiges mit Krystallblättchen vermengtes Del über. Dieses Zersehtungsprodukt des Wachses war früher unter dem Namen Wachsöl, Wachsbutte, Oleum s. Butyrum Cerao, officinell und wurde nach der Pharm. wirt. auf die Weise bereitet, daß

man eine Glasretorte zur Hälfte mit klein zerstückeltem Wachs und dann ganz mit trockenem Sand anfüllte, dann das Ganze bei nach und nach verstärktem Feuer der trockenen Destillation unterwarf und das dickflüssige, ölige Destillat durch Rectification reinigte. Ein anderes Verfahren war von der älteren preussischen Pharmacopoe vorgeschrieben; man sollte nämlich ein Gemenge von 1 Pfund geschabtem Wachs und eben so viel gepulvertem (nicht gelsächtem) Aetzalkali im Sandbad der trockenen Destillation unterwerfen und das übergegangene butterartige Del über  $\frac{1}{2}$  Pfund gebranntem Kalk rectificiren. Das so erhaltene Wachsöl ist im frischen Zustand fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringendem, brenzlich ätherischem Geruche und Geschmack und verändert sich nur langsam an der Luft, indem es gelb und dick wird. — Ettling fand als Bestandtheile der Wachsbutter Paraffin und eine fette Substanz, welche bei der Behandlung mit Alkali eine Seife bildet die bei der Zersetzung mit Salzsäure eine fette Säure entläßt, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol warzenförmige, weiße, fettig anzufühlende, wenig glänzende, bei  $54^{\circ}$  schmelzende Krystalle darstellt. Wird hingegen die Wachsbutter zu wiederholten Malen für sich der Rectification unterworfen, so verliert sie immer mehr ihre feste Beschaffenheit und man erhält ein gelbliches, dünnflüssiges Del, welches durch Rectification über Kalihydrat farblos wird, von 0,7502 spec. Gewicht ist, bei  $+137^{\circ}$  C. siedet, auf Papier keinen Fettfleck hinterläßt, durchaus nicht brenzlich, aber gewürzhast riecht und anfangs milde, dann brennend schmeckt, durch concentrirte Schwefelsäure carminroth und in der Wärme schwarz gefärbt wird, mit Salzsäure eine Verbindung einzugehen scheint und ganz wie das ölbildende Gas zusammengesetzt ist.

#### Anhang.

Auch in dem Pflanzenreich kommen mehrere wachsähnliche Substanzen vor, von denen jedoch noch mehrere, wie die des Gummilades, der Wachholderbeeren, des Korfes, der Kohlblätter, des chinesischen Talges (von *Croton sebiferum*) u. s. w. wenig untersucht sind. Die bekannteren und zum Theil merkantilisches Interesse habenden Wachsarten sind:

Brasilianisches Wachs, von einer unbekanntenen Pflanze abstammend, wurde von Brandes im Jahr 1811 zuerst beschrieben; es ist grünlich, leichter als Wasser, schmilzt bei  $+99^{\circ}$  C. und löst sich in Alkohol und Aether; es ist von Dyperrmann elementarisch untersucht worden und kann, da es nach der Formel  $C_6H_6O$  zusammengesetzt ist, als ein mehr oxydirtes Bienenwachs betrachtet werden.

Japanisches Wachs oder Baumwachs, wird von *Rhus succedania* abgeleitet, in dessen Früchten es enthalten ist; stellt eine dem weißen Wachs sehr ähnliche Masse dar, indem es gelblich weiß, aber etwas brüchiger, weicher und fettiger als das weiße Wachs, auch durchscheinend ist, sich mit der Zeit mit einem weißlichen Hauch überzieht, von 0,97 spec. Gewicht ist, einen etwas ranzigen Geruch und Geschmack besitzt, beim Rauen sich zu einem körnigen Pulver zertheilt, bei  $50^{\circ}$  C. schmilzt und bei  $+42^{\circ}$  wieder erstarrt, leicht und vollständig in Alkohol und Aether löslich ist und von Alkalien leicht und vollständig unter Bildung von Margarinsäure oder einer ähnlichen Säure verseift wird; das japanische Wachs ist ebenfalls von Dyperrmann elementarisch zerlegt und nach der Formel  $C_{19}H_{19}O_3$  zusammengesetzt gefunden worden und kann ebenfalls als ein oxydirtes Bienenwachs betrachtet werden, dessen Stelle es nach gehöriger Reinigung zwar für die Pflaster- und Salbenbereitung,

aber nicht als Leuchtmaterial vertreten kann, indem es, wahrscheinlich seines großen Sauerstoffgehaltes wegen, noch schlechter als Talg brennt.

**Myrtenwachs**, Wachs des nordamerikanischen Wachsbauemes, stammt von *Myrica corifera*, aus dessen reifen Früchten es durch Kochen mit Wasser erhalten wird; es ist grünlich, wird aber durch Schmelzen mit Wasser und Aussetzen ans Sonnenlicht weiß, ist in der Kälte brüchig und pulverisirbar, etwas schwerer oder eben so schwer wie Wasser und schmilzt bei  $+ 43^{\circ}$  C.; nach John besteht es aus 87 Theilen Cerin und 13 Theilen Myricin, nach Chevreul aber aus Talg und grünem Harz, indem es bei der Verseifung in Stearinsäure, Margarinsäure und Stearinsäure und Glycerin zerfällt; ein ähnliches Wachs liefert *Myrica cordifolia*.

**Kuhbaumwachs**, Galactin, nach Thomson und Solly in der Milch des Kuhbaums (*Galactodendron utile*) enthalten, aus der es durch Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol oder Aether gewonnen werden kann; es ist blasig gelb, undurchsichtig, perlgänzend, bei gewöhnlicher Temperatur zähe und fadenziehend, bei  $0^{\circ}$  spröde, bei  $+ 58^{\circ}$  C. schmelzbar, in größerer Hitze zum Theil unzersezt flüchtig und geschmacklos, klebt zwischen den Zähnen, löst sich in Alkohol und Aether, wird von Schwefelsäure unverändert gelöst, von Salpetersäure in eine gelbe Masse verwandelt und von kochender Kalilauge zwar gelöst, aber nicht verseift, und ist brennbar. Marchand konnte in der Kuhbaummilch gar kein Wachs auffinden, sondern zwei Harze, welche eine dem Campheröl ähnliche oder gleiche Zusammensetzung haben, und einen caoutchoucähnlichen Stoff.

**Palmwachs**; scheidet sich aus der Rinde von *Ceroxylon andicola* ab, ist gelb oder grünlich, spröde, pulverisirbar, etwas über  $100^{\circ}$  schmelzbar und löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Alkohol und in Aether; die heiß bereitete geistige Lösung des durch kalten Alkohol von einem eigenthümlichen gelben Harz befreieten Palmwachses erstarrt beim Erkalten gallertartig und scheidet in der Ruhe nach Bonastre eine krystallinische Substanz ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heißem Alkohol weiße, büschelförmig vereinigte Nadeln darstellt, bei  $+ 100^{\circ}$  schmilzt und überhaupt dem Bienenwachs sehr ähnlich und nach Boussingault der Formel  $C_{20}H_{21}O$  entsprechend zusammengesetzt ist.

**Cerasin**, Zuckerrohrwachs; der weiße oder graugrüne Ueberzug der Zuckerrohrarten giebt nach Ayequin durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, welche weder Papier bestreuen, noch zwischen den Fingern weich werden, leicht zerreibbar und luftbeständig sind, bei  $+ 82^{\circ}$  C. schmelzen, von 0,961 spec. Gewicht und geruchlos sind, fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und heißem Aether, aber leicht löslich in heißem Alkohol sind und beim Erkalten dieser Lösung eine Dodelsdol-ähnliche Masse bilden; durch kochende Alkalien tritt keine Veränderung ein; nach der von Dumas ermittelten Elementarzusammensetzung läßt sich das Cerasin als ein Hydrat des ölbildenden Gases betrachten, indem es nach der Formel  $C_{24}H_{25}O$  zusammengesetzt ist.

## 5) Aetherische Oele.

Als Ergänzung des Abschnittes „ätherische Oele“ im ersten Bande  
Seite 709 bis 741.

## a) Sauerstofffreie ätherische Oele.

*Oleum Aurantiorum corticum*, s. Bd. 1. S. 716.

Das Pomeranzenschalenöl ist wie das Citronenöl zusammengesetzt und giebt mit Chlorwasserstoffgas demselben vollkommen analoge Produkte; es siedet bei + 180° C.

*Oleum Aurantiorum florum*, s. Bd. 1. S. 716.

Das Pomeranztblüthenöl besteht nach Soubeiran aus einem im Wasser sehr löslichen und am angenehmsten riechenden, von Schwefelsäure geröthet werdenden, und einem zweiten, in Wasser kaum löslichen Del, woraus fast ganz allein das gewöhnliche Del besteht. Dieses letztere scheidet nach Henry und Plisson beim Lösen in möglichst wenigem Alkohol von 90% ein Stearopten, das Pomeranztblüthenstearopten oder den Pomeranztblüthencampher ab, welcher bei + 50° schmilzt, gar nicht in Wasser, nur wenig in kochendem absolutem Alkohol, aber leicht in Aether löslich und wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff ist, da Henry und Plisson nur 1,15% Sauerstoff auffanden; das Del wird nach J. W. Döbereiner durch Berührung mit Platinmoth und atmosphärischer Luft in eine Säure verwandelt.

*Oleum Aurantiorum sinensium*, Apfelsinenöl.

Dieses aus der Fruchtschale von *Citrus sinensis* gewonnene Del ist gelblich, dünnflüssig, leichter als Wasser, von höchst angenehmem Apfelsinengeruch und nach Bötkel ganz wie das Citronenöl zusammengesetzt.

*Oleum Balsami Copaivae*, Copaiybalsamöl.

Dieses Del wird entweder durch Destillation des Copaiybalsams mit Wasser, wobei aber dieses, um alles Del zu gewinnen, 6—8mal mit dem Rückstand cohobirt werden muß, gewonnen, oder, nach Ader, auf die Weise, daß man den Balsam mit seinem gleichen Gewicht Alkohol von 0,836 spec. Gewicht stark schüttelt, dann mit Kalilauge mischt und stehen läßt, wobei es sich abscheidet, oder endlich nach Durand auf die Weise, daß man den Balsam für sich der Destillation unterwirft, wo jedoch das Del erst bei einer Temperatur von + 260 bis 275° C. überdestillirt. Es ist wasserklar, frisch bereitet von 0,91 spec. Gewicht, welches aber durch den Einfluß der Luft nach und nach auf 0,96 steigt, hat den eigentümlichen Geruch des Balsams, löst sich in 4 Theilen 90procentigem Alkohol und wirkt nach Gerber nicht oxydirend auf das Kalium. Die chemischen Verhältnisse des Copaiybalsamöles sind am genauesten von Blanchet erforscht worden; dieser fand, daß das mit Wasser rectificirte Del nach der Entwässerung durch Chlorcalcium und Rectification für sich ein spec. Gewicht von 0,878 hat, bei + 245° C. siedet und sich in 25 bis 30 Theilen Alkohol von 0,85 spec. Gewicht, in 2½ Theilen absolutem Alkohol und in jedem Verhältniß in weingeistfreiem Aether löst; es löst mit braunrother Färbung und ohne Verpuffung Jod, verhält sich gegen Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure wie das Terpenthinöl, verpufft mit rauchender Salpetersäure unter Bildung eines krystallinischen, anfangs



gelben, dann blauen, zuletzt grünen Körpers und giebt mit salzsaurem Gas eine wie der künstliche Citronencampbor zusammengesetzte feste Verbindung, deren Radical jedoch nicht wie das der erwähnten Citronenöl-Verbindung isolirt werden kann; diese Verbindung, welche salzsaures Copaiyvl genannt worden ist, giebt bei der Destillation mit Schwefelblei ein knoblauchähnlich riechendes öliges Destillat. Soubeiran und Capitaine beobachteten auch die Bildung eines flüssigen salzsauren Copaiyvl's, konnten jedoch dasselbe nicht isolirt darstellen, jedenfalls ist es aber wie die flüssige salzsaure Verbindung des Citronenöles zusammengesetzt.

Das Copaiybalsamöl wird in der neueren Zeit, gewöhnlich mit Wasser geschüttelt oder mit Schleim und aromatischen Tinkturen versetzt, statt des Copaiybalsams medicinisch angewendet; da es sich aber in der angegebenen Form schlecht nehmen läßt, so schlägt Jakob Bell die Pillenform vor, indem man aus 120 Tropfen Copaiybalsamöl, 20 Gran Seife und 2 Drachmen gebrannter Magnesia 24 Pillen verfertigen soll; die Arbeit muß rasch und ohne vieles Reiben ausgeführt werden, indem beim längeren Stehen die Masse zu Pulver zerfällt, beim längeren Reiben hingegen flüssig wird und alle Consistenz verliert.

*Oleum Cedrae virginicae*; Virginische Cedernholzöl.

Das rohe Del des virginischen Cedernholzes ist nach Walter eine röthlich weiße, krystallinische Masse, welche bei + 100 bis 150° C. zu kochen beginnt, aber in dieser Temperatur nur Wasser und ein wenig Del entwickelt; das von Wasser befreite Del erstarrt bei + 27° C., wobei die Temperatur auf 32° C. steigt, kocht dann erst bei + 275° C., später nach und nach steigend bei + 300° C. und giebt ein Destillat, welches aus einem flüssigen und festen Oele besteht. Durch Pressen zwischen Leinwand werden beide Oele getrennt und das flüssige durch mehrmalige Rectificationen, wobei immer nur die ersten Theile gesammelt werden, gereinigt; es siedet dann bei + 264 bis 268° C., hat einen angenehmen Geruch und ein spec. Gewicht von 0,98 und ist der Formel  $C_{32}H_{24}$  entsprechend zusammengesetzt. Das feste Cedernöl, das Cedernölstearopten, wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und stellt nach dem Schmelzen eine rein weiße, sehr glänzende, krystallinische Masse dar, welche bei 74° C. schmilzt und bei + 282° C. kocht, einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen weniger starken Geschmack besitzt, sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, aus den gesättigten, heißen, geistigen Auflösungen beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, in Dampfform ein spec. Gewicht von 8,4 (nach der Rechnung 8,1) hat und der Formel  $C_{32}H_{26}O_2$  entsprechend zusammengesetzt ist. Wird es in einer Retorte geschmolzen und in kleinen Mengen mit wasserfreier Phosphorsäure in Berührung gebracht, so bildet sich unter Schwarzwerden der Phosphorsäure eine dickflüssige Masse, aus welcher sich eine gelbe Flüssigkeit ausscheidet, die nach der Trennung durch Destillation und noch ein- oder zweimalige Behandlung mit Phosphorsäure ein schwach gelbliches, bei + 248° C. siedendes, aromatisch riechendes und anfangs gar nicht, später scharf und pfefferartig schmeckendes Del giebt, welches in flüssiger Form von 0,984, in Dampfform von 7,9 (nach der Rechnung 7,4) spec. Gewicht und der Formel  $C_{32}H_{24}$  entsprechend, also wie das flüssige Cedernöl zusammengesetzt ist. Gegen Schwefelsäure verhält sich das Cedernstearopten ganz dem Pfeffermünzstearopten analog, indem sich die Säure gelb färbt und auf der Oberfläche eine gelbliche

Flüssigkeit abscheidet; auch Phosphorchlorid bewirkt dem Pfeffermünzstearopten ähnliche Veränderungen und es scheidet sich ein schwierig zu reinigendes aromatisches Produkt ab. — Diese im Jahr 1840 angestellten Untersuchungen sind im Jahr 1843 von Walter einer Revision unterworfen worden, wobei sich herausgestellt hat, daß die wahre Zusammensetzung des flüssigen Cedernöles und des durch Einwirkung von Phosphorsäure auf das Stearopten entstehende Del, welches Cedren benannt worden, der Formel  $C_{32}H_{26}$  entsprechend und die des Stearoptens der Formel  $C_{32}H_{28}O_2$  entsprechend, letzteres also ein Hydrat des ersteren ist; das flüssige Cedernöl verwandelte Walter durch mehrmalige Behandlung und Destillation mit Kalium in ein ganz farbloses Del, welches dieselben Eigenschaften und denselben Kochpunkt wie das künstliche Cedren hatte.

Oleum Citri, s. Bd. 1. S. 723.

Die Dichtigkeit des Citronenöldampfes ist nach Soubeiran und Capitaine = 4,87 bis 4,81. Das Citronenöl selbst verhält sich dem Terpenthinöl sehr analog und bildet mit Chlorwasserstoffgas in Berührung gebracht eine feste und eine flüssige Verbindung, die sich von denen des Terpenthinöles nur dadurch unterscheiden, daß sie auf die unveränderten Verhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff die doppelte Menge Chlorwasserstoff enthalten. Man erhält beide Verbindungen des Citronenöles mit Chlorwasserstoff ganz auf dieselbe Weise, wie die des Terpenthinöles; die feste Verbindung, das salzsaure Citronyl oder Citren oder der künstliche Citronenöleamphor stellt, nach gehöriger Reinigung und Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol, vierseitige Prismen dar, ist luftbeständig, schwerer als Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Grade flüchtig und bei  $+41^{\circ}C$ . schmelzbar, nimmt beim Erkalten eine glänzend krystallinische Textur an, kocht bei  $+160^{\circ}$  und destillirt unverändert über, während es bei lang andauernder Erhitzung bei  $+60^{\circ}$  zum Theil unter Bildung eines sauren Oeles zerlegt wird; es ist schwer brennbar, riecht schwach nach Thymian, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird von Schwefelsäure unter Salzsäure-Entwicklung gelöst; aus dieser Lösung scheidet Wasser unter anfänglicher milchiger Trübung ein verändertes grügelbes Del ab; durch Destillation über Natrium oder beim Leiten des dampfförmigen salzsauren Citronyles über erhitzten Natrium wird es zerlegt und ein Del erhalten, welches ganz die Eigenschaften und Zusammensetzung des natürlichen Citronenöles hat. Die flüssige Verbindung des Citronenöles mit Chlorwasserstoff, das salzsaure Citryl, ist gelb, raucht an der Luft, riecht nach der Verdampfung der überschüssigen Salzsäure stark nach Thymian und enthält gewöhnlich von der festen Verbindung beigemischt, die sie bei  $+25$  bis  $30^{\circ}C$ . gänzlich auflöst, ist jedoch noch nicht näher untersucht worden.

Bei nicht gehörigem Abschluß der atmosphärischen Luft bildet sich nach längerem Aufbewahren des Citronenöles ein Citronenölstearopten, welches aber zum größten Theil oder gänzlich aufgelöst bleibt; man scheidet dasselbe dadurch ab, daß man das Del mit ein wenig Wasser kocht, wobei dieses durch ebenfalls gebildete Essigsäure sauer wird und das Stearopten löst, welches sich beim Erkalten der vom Del geschiedenen wässerigen Flüssigkeit zum Theil und nach dem Sättigen der Essigsäure mit Alkali und Abkühlen der Flüssigkeit bis auf  $0^{\circ}$  gänzlich abscheidet. Oder man löst das Citronenöl in Alkohol, scheidet das Del aus der Lösung durch Wasser ab und verdunstet die reine wässerige Flüssigkeit

bei 36 bis 40°, wobei das Stearopten in ungefärbten, durchsichtigen, glänzenden Nadeln krystallisirt; es ist neutral, schmilzt bei + 43 bis 45° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, ist unverändert sublimirbar, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether, Essigsäure und Salzsäure; die wässerige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Masse und die salzsaure trübt sich beim Erhitzen, wird aber beim Abkühlen wieder helle; in Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und unter Entwicklung eines angenehmen Geruches und Wasser fällt aus dieser Lösung eine weiße, harzige, erst bei + 100° schmelzende Masse; kalte Salpetersäure wirkt nur lösend, erhitzte aber zerlegend auf das Citronenölstearopten, welches nach Mulders Untersuchung als eine Drydationsstufe des ölbildenden Gases, wahrscheinlicher aber, und ohne in ein Mißverhältniß zu den gefundenen Resultaten, als das Hydrat von oxydirtem Citronenöl betrachtet werden kann.

Auch das Bergamottöl wurde früher als ein sauerstofffreies Del betrachtet, Soubeiran und Capitaine thaten jedoch dar, daß es sauerstoffhaltig sei und daher in der folgenden Abtheilung beschrieben werden muß.

**Oleum Cubebae**, s. Bd. 1. S. 723.

Das Cubebenöl verbindet sich mit salzsaurem Gas zu einem krystallisirbaren Körper, welcher bei 131° schmilzt, geruch- und geschmacklos ist und sich leicht in kaltem Wasser löst. Das Del selbst setzt gewöhnlich bald ein krystallinisches Stearopten, das Cubebenstearopten ab, welches leichter als Wasser und bei 68° schmelzbar ist, bei + 150 bis 155° kocht und sich theilweise zerlegt, einen schwach campberartigen und kühlenden Geschmack hat, nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Oelen löslich ist, unter anfänglicher Schmelzung und nachheriger Verdickung Chlor aborbirt, von concentrirten Säuren zerlegt, und nur wenig von Aegkallauge gelöst wird; es ist von Blanchet und Sell elementarisch zerlegt und nach der Formel  $C_{16}H_{10}O$  zusammengesetzt gefunden worden.

**Oleum Elemi**, Elemiöl.

Wird durch Destillation des Elemiharzes mit Wasser erhalten; ein farbloses, angenehm dem Harz ähnlich riechendes und scharf schmeckendes Del, welches von 0,852 spec. Gewicht ist, bei + 166° C. siedet, mit ruhender Flamme brennt, nicht in Wasser, wenig in wässrigem Weingeist, in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol und Aether löslich ist, nicht auf Kalium wirkt, sich mit Jod bestig erhitzt, von Aegkali verharzt und durch salzsaures Gas braun wird, ohne künstlichen Campber zu bilden, mit Salpetersäure sich braungelb färbt und beim Erhitzen unter Bildung einer harzartigen Materie verpufft und von Schwefelsäure in der Kälte schön roth gefärbt, in der Wärme aber geschwärzt wird. Das Elemiöl ist nach der von Stenhouse angestellten Elementaranalyse wie das Terpenthinöl zusammengesetzt.

**Oleum Juniperi**, s. Bd. 1. S. 725.

Das flüchtigere Wachholderbeerenöl ist nach Blanchet und Sell wie das Terpenthinöl zusammengesetzt, womit auch die von Soubeiran und Capitaine bestimmte Dichtigkeit der Dämpfe beider Oele stimmt, aber es bildet mit salzsaurem Gas nur eine flüssige Verbindung, das salzsaure Juniperen, welches die Elemente von Kohlenstoff und Wasserstoff in einem anderen Verhältniß enthält, als die salzsaure Terpenthinölverbindung. Sowohl dieses flüchtigere Wachholderöl setzt beim Vermischen mit Salzwasser, als auch das wässerige Destillat der Wach-

holderbeeren beim Vermischen mit Kalilauge eine krystallinische Substanz ab; die durch Kalilauge sich ausscheidende bildet sich auch, wenn das Wachholderöl mit Wasser vermischt in verschlossenen Gefäßen einige Wochen stehen bleibt, wobei sie sich auf der Oberfläche des Oeles in Krystallen ausscheidet; sie ist ein Hydrat des Wachholderöles.

**Oleum Juniperi empyreumaticum**, brenzliches Wachholderholzöl, Kaddigöl, Kadeöl.

Wird durch trockene Destillation des harzigen Wachholderholzes und anderer Juniperusarten erhalten, ist dunkelbraun, etwas dickflüssig und ein Gemische von ätherischem und brenzlichem Oele, weshalb es einen wachholderähnlichen und zugleich brenzlichen Geruch hat; es wird äußerlich gegen Rheumatismus, Hautausschläge und vorzüglich gegen Schafraude benutzt.

**Oleum Lauro-Terebinthinae**, Lorbeerterpenthinöl.

Unter diesem Namen kommt seit mehreren Jahren von Demerara ein Del in den Handel, welches von einer Pinus-Art zu stammen scheint und Caoutchouc sehr gut löst; Stenhouse beschreibt es als ein durchsichtiges gelbliches Del von 0,864 spec. Gewicht, es riecht angenehmer als Terpenthinöl, siedet im entwässerten und rectificirten Zustande bei + 149 bis 150° C., welcher Punkt aber bald bis zu + 163° steigt; die Zusammensetzung der bei verschiedenen Graden siedenden Oele stimmte immer mit der des Terpenthinöles.

**Oleum Pini, Tannenzapfenöl.**

Bereits Bd. 1. S. 737 ist angegeben, daß aus den jungen Zweigen und anderen harzhaltigen Theilen verschiedener Zapfenbäume das unter obigem Namen bekannte Del gewonnen werde. Gottschalk hat in neuester Zeit aus den jungen, von Nadeln befreieten Zweigen der Pinus Abies durch Destillation mit Wasser ein dünnes, farbloses Del dargestellt, welches bei + 167° C. siedet, nach frischen Tannennadeln riecht, an der Luft schnell verharzt, bei der Destillation mit mäßig starker Kalilauge sich nicht verändert und bei der Destillation mit schmelzendem, krystallisirtem Kalihydrat den Geruch nach Terpenthinöl annimmt; das mehr entwässerte Del enthielt noch Sauerstoff, entwickelte aber mit Kalium nur wenig Wasserstoffgas unter Abscheidung einer kleinen Menge einer bräunlichen Substanz, roch dann angenehmer, an Citronenöl und Apfelsinenöl erinnernd, war von 0,856 spec. Gewicht, hatte noch denselben Siedepunkt, absorbirte viel salzsaures Gas, ohne damit eine starre Verbindung zu bilden, und war nun wie das Terpenthinöl zusammengesetzt. — Als **Oleum Pini rubrum** wird aus dem Rückstand beim Auspressen des gelben Harzes oder des hellen Theeres durch Destillation mit Wasser ein hellrothbraunes, dünnflüssiges Del erhalten, welches ein Gemische von Terpenthinöl und brenzlichem Del ist und deshalb einen starken brenzlichen und Terpenthingeruch hat; es wird äußerlich wie das Terpenthinöl angewendet und dient auch zu Firnissen.

**Oleum Piperis**, s. Bd. 1. S. 730.

Das Pfefferöl hat nach Soubeiran und Capitaine in Dampf- form eine Dichtigkeit von 4,37; die nicht krystallisirbare Verbindung mit salzsaurem Gas ist von denselben Chemikern elementarisch zerlegt worden, die Resultate lassen sich aber nicht auf eine zuverlässige Formel reduciren.

**Oleum Sabinæ**, s. Bd. 1. S. 733.

**Oleum Terebinthinae**, s. Bd. 1. S. 735.

Das Terpenthinöl nimmt nahe  $\frac{1}{3}$  seines Gewichtes Chlorwasser-

stoffgas auf und bildet hiermit zwei Verbindungen, von denen die eine flüchtig, die andere aber fest ist. Die gereinigte flüssige Verbindung ist farblos, unzerlegt destillirbar und in Alkohol und Aether löslich; sie wird durch mehr Salzsäure nicht fest, verbrennt ohne Rückstand mit grünlicher Flamme und wird bei der Erhitzung mit ägenden Alkalien zerlegt, indem sich das Chlor mit der metallischen Grundlage des Alkali und der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Sauerstoff des Drydes verbindet und ein Del abgeschieden wird, welches leichtflüchtig und farblos ist, ein spec. Gewicht von 0,86 hat, bei  $+ 134^{\circ}$  siedet und ganz die Zusammensetzung des Terpenthinöles hat; dieses abgeschiedene Del ist von Blanchet und Sell mit Peucyl, von Soubeiran und Capitaine mit Peucylen und von Deville mit Terebilen, und seine salzsaure Verbindung mit salzsaurem Peucyl u. s. w. bezeichnet worden. Die feste Verbindung des Terpenthinöles mit Salzsäure, welche schon im Anfang dieses Jahrhunderts von Rindt entdeckt und künstlicher Campher benannt worden ist, stellt nach dem Waschen mit schwach alkalischem und reinem Wasser, der Sublimation mit kohlensaurer Kalterde, dem Lösen des Sublimates in Alkohol und dem Fällen der geistigen Lösung mit Wasser eine weiße, durchscheinende, krystallinische Masse dar, welche auf Wasser schwimmt, unzerlegt flüchtig ist, beim öfteren Sublimiren mit Kreide oder Bolus aber zum Theil zerlegt wird, einen gewürzhaften Geschmack besitzt, nicht sauer reagirt und sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst; die geistige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt und gibt bei oft wiederholter Destillation über Kalhydrat alle Salzsäure ab, während ein farbloses, dickliches, süßlich-aromatisch schmeckendes Del von 0,87 spec. Gewicht abgeschieden wird, welches bei  $+ 145^{\circ}$  siedet, in Alkohol und Aether löslich ist, nicht auf Kalium wirkt, sich mit Schwefelsäure verbindet, nicht von Salpetersäure und Kali verändert wird und ganz die Zusammensetzung des Terpenthinöles hat; Blanchet und Sell nennen es Dadyl, Dumas Camphen, Soubeiran und Capitaine Tereben und Deville Camphilen und seine Verbindung mit Chlorwasserstoff salzsaures Dadyl u. s. w.

Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpenthinöl erzeugte, von Bromeis entdeckte Terpenthin säure (s. Bd. 1. S. 736) stellt im gereinigten Zustande sehr glänzende, vierseitige Nadeln dar, schmilzt schwierig und zerlegt sich in höherer Temperatur; sie wirkt auf Blei-, Silber- und Kalksalze nicht fällend.

Die früher von Müller gemachte Beobachtung, daß sich Terpenthinöl beim Schütteln mit Bleiessig nach und nach braun färbt, was von Brandes geläugnet wurde, ist von Weppen bestätigt, und die Erscheinung weiter verfolgt worden; dieser fand, daß sich das Del nach und nach wieder entfärbt und dabei einen gelben, voluminösen Niederschlag fallen lasse, welcher nach dem Auskochen mit Alkohol und nachheriger Zerlegung des darin unlöslichen und getrockneten Theiles mit Schwefelwasserstoff ein Gemenge von Schwefelblei und Harz gibt, das sich durch Alkohol ausziehen läßt, sauer reagirt und beim freiwilligen Verdunsten in zarten, weißen, kleinen, gruppirten Krystallen anschießt, welche nach Volla der Formel  $C_{15}H_{14}O_{10}$  entsprechend zusammengesetzt sind und sich hinreichend von der Terpenthin säure unterscheiden. — Einen anderen, schon fertig gebildeten, sauren, harzigen Körper schied Weppen aus dem rohen Terpenthinöl durch Schütteln mit Wasser und Magnesia, Fällen der wässerigen Flüssigkeit mit essigsaurem Blei, Auswaschen des Niederschlages

mit kochendem Alkohol und Zerlegung des ungelösten Theiles durch Schwefelwasserstoff; er krystallisirt in kleinen weißen Gruppen und ist nach Bolle in der Bleiverbindung der Formel  $C_{28} H_{21} O_9$  entsprechend zusammengesetzt.

Das Terpenhinöl setzt bei starker Abkühlung mitunter Krystalle ab, welche schwerer als Wasser sind und schon bei  $-7^{\circ} C.$  schmelzen; ein anderer fester Körper findet sich in geringerer Menge besonders in altem Terpenhinöl, und wird entweder durch Abkühlung oder auf die Weise abgetrennt, daß man das Del längere Zeit in einem Destillirapparat einer Temperatur von  $+50^{\circ}$  erhält, wobei der feste Körper sublimirt, oder daß man das Del ohne Zusatz von Wasser destillirt, wo zuletzt ein saures Wasser übergeht, welches jenen Körper gelöst enthält und ihn bei der Abkühlung bis zum Gefrierpunkt fallen läßt. Dieser Körper, welcher nach den Untersuchungen Blanchet's und Sell's, so wie nach denen von Dumas und Peligot nicht als ein Oxydationsprodukt, sondern als ein Hydrat des Terpenhinöles zu betrachten ist, und deshalb Terpenhinölhydrat genannt wird (letztere Chemiker fanden ihn wie ein drittes, erstere Chemiker wie ein zweites Hydrat des Terpenhinöles zusammengesetzt), bildet farblose, durchsichtige, gerade rhombische, fast rechtwinkelige Säulen, ist schwerer als Wasser, schmilzt und verflüchtigt sich unzerlegt bei  $+150^{\circ} C.$ , ist neutral und geruch- und geschmacklos, verflüchtigt sich, auf glühende Kohlen geworfen, mit harzigem Geruch, ohne sich zu entzünden, löst sich in 200 Theilen kaltem und 22 Theilen kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure und in warmer Salzsäure, und wird von Schwefelsäure unter Entwicklung balsamischer, nach Moschus riechender Dämpfe mit rother Farbe, von kalter Salpetersäure ohne, von heißer unter Zerlegung aufgenommen und nicht von Alkalien verändert. — Laurent bestätigte neuerdings die schon früher von Weypeu gemachte Beobachtung des Vorkommens der Ameisensäure im Terpenhinöl.

#### 6) Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

##### Oleum Acaciae, Akazienöl.

Man erhält dieses Del nach Favrot auf die Weise, daß man die frischen Blumenblätter mit Aether digerirt, den ätherischen Auszug der Ruhe überläßt, wobei er sich in zwei Schichten trennt, die obere Schicht der Destillation unterwirft und das Destillat durch Verdunsten an der Luft vom Aether befreit, wobei ein dickliches Del zurückbleibt, welches durch Filtration in ein gelbliches, flüssiges Del und eine wachsähnliche Substanz geschieden wird.

Oleum Anethi, s. Bd. 1. S. 715.

Oleum Anisi, s. Bd. 1. S. 715.

Das Anisöl besteht aus einem flüssigen und einem festen Theil, dem Anisstearopten, welches man auf die Weise isolirt, daß man das erstarrte Del bei  $0^{\circ}$  zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier auspresst. Das Anisstearopten ist weiß und krystallinisch, schmilzt bei  $+20^{\circ}$ , kocht bei  $+220^{\circ} C.$  und löst sich bei  $+10^{\circ} C.$  in 4 Theilen und bei  $15^{\circ} C.$  schon in  $\frac{1}{10}$  Theilen Alkohol; im krystallisirten Zustand ist es luftbeständig, im geschmolzenen Zustand verharzt es aber an der Luft und ist dann nicht mehr krystallisirbar. Cahours hat sich in der neueren Zeit mit der Ermittlung der chemischen Verhältnisse des Anisstearoptens beschäftigt; er fand es anders zusammengesetzt, als Blanchet und Sell,

nämlich der Formel  $C_{22} H_{13} O_2$  entsprechend; mit Brom gibt es eine Verbindung, das Bromanisol, welches farblose, glänzende Krystalle bildet, geruchlos ist, zwischen den Zähnen knirscht, schon wenig über  $+ 100^\circ C.$  zerlegt wird, bei der Sublimation gänzlich unter Bildung von Bromwasserstoffsäure zerfällt, nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in Aether löslich und wie das Stearopten zusammengesetzt ist, aber 3 Aequiv. Wasserstoff durch 3 Aequiv. Chlor vertreten sind; eine ganz analoge Verbindung bildet das Anisstearopten mit dem Chlor, nämlich das Chloranisol, welches farblos und syropdick ist und durch weitere Einwirkung des Chlors noch  $1\frac{1}{2}$  Aequiv. Wasserstoff verliert und dagegen  $1\frac{1}{2}$  Aequiv. Chlor aufnimmt. — Wird das Anisstearopten mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure vermischt, so bilden sich der Weinschwefelsäure analoge Säuren, und bei der Destillation des Gemisches geht ein flüchtiger Körper, das Aniso in über, welches weiß und schwerer als Wasser ist, über  $100^\circ C.$  schmilzt, geruchlos, gar nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in Aether und ätherischen Oelen löslich ist, aus der ätherischen Lösung in kleinen Nadeln krystallisirt, zum Theil flüchtig und brennbar wie Harze ist, von Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wird und wie das Stearopten selbst zusammengesetzt ist. — Durch Salpetersäure wird das Anisstearopten mannichfaltig verändert, je nach der Concentration der Säure; durch Salpetersäure, welche stärker als  $36^\circ$  ist, bildet sich unter lebhafter Reaction eine gelbe, harzige Substanz, das Nitranisid, welches ziemlich unlöslich ist, bei  $+ 100^\circ$  schmilzt, in höherer Temperatur zerlegt wird, der Formel  $C_{20} H_{10} N_2 O_{10}$  entsprechend zusammengesetzt ist und durch concentrirte Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak in eine ulminartige Säure, die Melanisäure, verwandelt wird; durch Salpetersäure von  $34$  bis  $36^\circ$  wird das Anisstearopten in ein schweres, röthliches Del verwandelt, welches bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure verschwindet und aus der Flüssigkeit scheidet sich dann beim Verdünnen mit Wasser eine Säure, die Nitroanisäure in gelben Flocken ab, welche im gereinigten Zustand weiß oder schwach gelblich ist, aus der heißen wässrigen Lösung beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirt, in der Hitze zum Theil als gelblichweißes Pulver flüchtig ist, zum Theil zerlegt wird, sich leicht in heißem Alkohol löst, mit den Alkalien leichtlösliche, mit den erdigen Alkalien schwer lösliche, mit Blei- und Silberoxyd unlösliche Salze bildet und im wasserfreien Zustand der Formel  $C_{16} H_5 N O_9$ , nach Laurent  $C_{16} H_6 N O_9$  entsprechend zusammengesetzt ist; wird hingegen das Anisstearopten mit Salpetersäure von  $23$  bis  $24^\circ$  in Berührung gesetzt, so bildet sich neben Nitroanisid eine stickstofffreie Säure, die Anisäure, welche im gereinigten Zustande lange, farb- und geruchlose Nadeln bildet, ohne Zersetzung flüchtig ist, sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löst, die Eisenorydsalze, aber nicht die Eisenorydulsalze fällt, mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche, mit Blei- und Silberoxyd schwerlösliche, aber in Schuppen krystallisirende Salze bildet, der Formel  $C_{16} H_7 O_6$ , nach Laurent aber  $C_{16} H_8 O_6$  zusammengesetzt ist, bei der Verbindung mit Silberoxyd 1 Aequivalent Wasser entläßt und bei der Behandlung und Destillation mit Kalihydrat oder Aegbaryt in Kohlenäure und einen sauerstoffhaltigen Körper, das Anisol zerfällt, dessen Eigenschaften unter dem Artikel *Oleum gaultheriae* beschrieben worden und der Formel  $C_{14} H_7 O_2$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Wird das Anisöl mit einem Gemenge von 0,5 saurem chromsaurem Kali,

1,1 concentrirter Schwefelsäure und 4,0 Wasser behandelt, so bilden sich nach Perso; außer Essigsäure noch zwei andere Säuren, welche auch unter gleichen Verhältnissen aus dem Sternanisöl und Fenchelöl entstehen. Perso; nennt die eine Säure *Umbellinsäure*; sie krystallisirt in sehr schönen Nadeln in der Form von Prismen mit rhombischer Basis, schmilzt zwischen  $+175$  bis  $180^{\circ}$  C., und siedet bei  $+275$  bis  $280^{\circ}$ , ist schon in niederer Temperatur flüchtig, erstarrt beim Ausgießen auf eine kalte Fläche, bedeckt sich aber dabei mit kleinen krystallinischen Nadeln und löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol und bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht in Aether; die wässrige Lösung reagirt sauer und die heiß bereitete geistige Lösung erstarrt beim Abkühlen; in ihren Reactionen zeigt die Umbellinsäure viel Aehnlichkeit mit der Benzoesäure und Zimmsäure, und ihre Salze haben viel Aehnlichkeit mit den benzoësauren, und mehrere derselben sind krystallisirbar; durch concentrirte Salpetersäure wird sie in eine zusammengesetzte Säure verwandelt, in welcher die Elemente der salpetrigen Säure enthalten sind. Die zweite Säure, die *Badiansäure*, krystallisirt in prismatischen, strahlenförmigen Nadeln, welche schwammartig zusammengruppirt sind; sie ist weit löslicher in Wasser und reagirt deutlicher sauer, als die Umbellinsäure, löst sich auch leicht in Alkohol und in kaltem Aether, wodurch sie von der vorigen Säure geschieden werden kann. Sie bildet sich nur in geringer Menge, und Perso; konnte nicht entscheiden, ob sie ein aus der Umbellinsäure entstandenes Produkt sei.

*Oleum Anisi stellati, Sternanisöl.*

Das durch Destillation des Sternanis mit Wasser darzustellende ätherische Del ist bläsgelb, im Geruch und Geschmack dem Anisöl ähnlich, aber dünnsüßiger und bei  $+2^{\circ}$  C. auch flüssig, in Alkohol und Aether leicht löslich; das in niedriger Temperatur sich abscheidende Sternanisstearoyten ist nach Cahours wie das Anisstearoyten zusammengesetzt. Ueber die durch Einwirkung von saurem chromsaurem Kali entstehenden Säuren siehe Anisöl.

*Oleum Artemisiae Absynthii, s. Bd. 1. S. 713.*

*Oleum Artemisiae Dracunculi, Oleum Dracunculi; Estragonöl.*

Das durch Destillation der Blätter von *Artemisia Dracunculus* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Laurent ein Gemenge verschiedener Dele, da es über Chlorcalcium entwässert, bei  $+200^{\circ}$  C. anfängt zu sieden, der Siedepunkt aber rasch bis  $206^{\circ}$  steigt, hier während des größten Theiles der Destillation bleibt und gegen das Ende nur erst weit höher steigt. Das bei  $+206^{\circ}$  übergehende Del für sich gesammelt und mehrere Male rectificirt, bis der Siedepunkt constant bleibt, ist farblos, sehr flüssig, von 0,945 spec. Gewicht, hat den Geruch und Geschmack des rohen Deles, siedet bei  $+206^{\circ}$  C., brennt mit rother rauchender Flamme und ist der Formel  $C_{32}H_{21}O_3$  entsprechend zusammengesetzt; es löst sich in dem gleichen Volumen warmem Alkohol und in allen Verhältnissen in Aether.

Durch Salpetersäure wird dieses Estragonöl in drei verschiedene Säuren verwandelt; wird nämlich 1 Theil Del in einer Retorte mit ein wenig Wasser erwärmt und nach und nach 3 Theile gewöhnliche Salpetersäure zugesetzt, so bildet sich unter äußerst lebhafter Gasentwicklung eine braune, harzige, etwas krystallinische Masse, welche die drei Säuren enthält; beim Uebergießen und Erhitzen der mit Wasser gewaschenen Masse mit verdünntem Ammoniak löst sich fast Alles auf und beim vor-



ständigen Verdampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz scheidet sich eine harzige Substanz ab, die durch wiederholtes Auflösen in ammoniakalischem Wasser und Verdunsten und endlich gänzlich durch thierische Kohle entfernt wird. Die reine Lösung der Ammoniakverbindungen der drei Säuren muß bei der Krystallisation rhombische Tafeln geben; bilden sich aber Nadeln, so ist schon Ammoniak entwichen und man muß in diesem Falle etwas Ammoniak zusetzen und die Krystallisation von Neuem beginnen. — Die rhombischen Tafeln sind die Verbindung von Ammoniak mit Dracon- säure, welche nach dem Umkrystallisiren und Auflösen in 50procentigem Alkohol in der Wärme durch Salpetersäure zersetzt wird; die sich abscheidende Draconsäure bildet nach dem Reinigen nadelförmige Krystalle, ist farblos, luftbeständig, schmilzt bei  $+ 175^{\circ}$  C., erstarrt beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, ist in höherer Temperatur in Nadeln flüchtig, hat einen kaum merklichen Geschmack und keinen Geruch, löst sich wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether zu saurer reagirenden Lösungen, krystallisirt aus der heißen geistigen Lösung in 1 bis 2 Zoll langen, glänzenden, schiefen rhombischen Prismen, bildet mit den Alkalien lösliche und mit den übrigen Dryden schwer oder unlösliche Salze und ist der Formel  $C_{32} H_{14} O_{10}$  entsprechend zusammengesetzt; kommt sie im schmelzenden Zustande mit Chlor in Berührung, so bildet sich unter Salzsäureentwicklung die Chlorodraconesin säure, welche im gereinigten Zustand krystallinisch, farb- und geruchlos ist, bei  $+ 180^{\circ}$  C. schmilzt, in Nadeln flüchtig ist, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst, mit den alkalischen Erden und Metalloryden schwer- oder unlösliche Verbindungen bildet und wie die Draconsäure zusammengesetzt ist, in der 2 Aequiv. Wasserstoff durch 2 Aequiv. Chlor vertreten sind; eine analoge Verbindung wird auch durch Brom, nämlich die Bromodraconesin säure gebildet, welche weiße, glänzende Nadeln bildet, bei  $+ 205^{\circ}$  C. schmilzt, in schönen rechtwinkligen oder rhombischen, etwas irisirenden Platten flüchtig ist, keinen Geruch hat, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst, und der Chlorodraconesin säure ähnliche Verbindungen bildet. — Die von dem draconsauren Ammoniak getrennte Mutterlauge (s. oben) giebt beim weiteren Verdunsten Krystallisationen zweier anderer Salze, die nach einander in siedendem Alkohol aufgelöst und die Lösungen in Phiolen mit flachem Boden der Abkühlung überlassen werden; es bilden sich hierbei strahlige Halbkugeln, die, sobald sich reine Nadeln bilden, aus der Flüssigkeit genommen, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und in heißem ammoniakalischem Wasser gelöst, durch Salpetersäure zersetzt werden, wobei sich die Nitrodraconasin säure als ein weißer voluminöser Niederschlag absondert; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie farblose oder schwach gelbliche, platte Nadeln, schmilzt bei  $+ 185^{\circ}$ , erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse, sublimirt in höherer Temperatur in kleinen Nadeln, hat einen kaum bemerkbaren Geschmack, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, bildet mit den Alkalien krystallisirebare, lösliche, mit den alkalischen Erden und übrigen Dryden schwer- oder unlösliche Verbindungen und ist der Formel  $C_{32} H_{13} N O_{15}$  entsprechend zusammengesetzt; kommt sie im schmelzenden Zustande mit Chlor in Berührung, so bildet sie eine krystallinische Verbindung, die Nitrochlorodraconesin säure, welche im gereinigten Zustande in kleinen Nadeln krystallisirt und sublimirt, bei  $+ 170^{\circ}$  schmilzt, farblos ist, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst, mit den alkalischen

Erden und Metalloryden schwer- oder unlösliche Verbindung bildet und wie die Nitrodrakonafinsäure zusammengesetzt ist, in der 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aequiv. Chlor vertreten wird; eine analoge Verbindung bildet sich auch bei der Einwirkung des Broms auf die Nitrodrakonafinsäure, nämlich die Nitrobromodrakonafinsäure, welche im gereinigten Zustande kleine blättrige Nadeln bildet, bei + 175 bis 180° C. schmilzt, in kleinen rhombischen oder sechseckigen Blättern krystallisirt und sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst. — Die aus der geistigen Lösung (s. oben) sich zuletzt ausscheidenden seidenglänzenden Nadeln sind das Ammoniasalz einer dritten Säure, der Nitrodrakonafinsäure, die man in größerer Menge erhält, wenn man sämmtliche Mutterlaugen mit Salpetersäure fällt und dann mit einer Säure kocht, wobei sowohl die Drakonafinsäure, wie die Nitrodrakonafinsäure endlich in Nitrodrakonafinsäure übergehen; nach halbständigem Kochen setzen sich beim Erkalten kleine abgestumpfte, viereckige Prismen, die nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol einen Brei von dünnen weißen Nadeln bilden; sie ist farblos, schmilzt bei + 175 bis 180° C., verflüchtigt sich in höherer Temperatur, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in kaltem Wasser, aber in Alkohol und Aether, bildet mit den Alkalien krystallisirbare, lösliche, mit den erdigen Alkalien und Metalloryden schwer- oder unlösliche Verbindungen, wird durch Chlor, Brom und Salpetersäure nicht weiter verändert und ist der Formel  $C_{32}H_{12}N_2O_{18}$  entsprechend zusammengesetzt.

Nach Cahours ist nicht allein die Drakonafinsäure mit der Anisäure (vergl. S. 744), sondern auch der sauerstoffhaltige Theil des Estragonöles mit dem Anisstearopten identisch.

Leitet man in Estragonöl einen Strom Chlorgas, so verdickt sich nach Laurent das Del nach und nach unter Erwärmung und Entwicklung saurer Dämpfe; er fand eine farblose, terpenthinartige, wenig in Alkohol, leicht in Aether lösliche Verbindung, die er Drakonylchlorür nennt, der Formel  $C_{32}H_{16}Cl_7O_3$  entsprechend zusammengesetzt, und erhielt beim Kochen desselben mit Alkohol und Kali ein dickes Del, welches er Chlorodrakonyl nennt und der Formel  $C_{32}H_{13}Cl_6O_3$  entsprechend zusammengesetzt fand.

*Oleum Artemisiae vulgaris*, Beifußöl.

In dem Kraut von *Artemisia vulgaris* enthalten und nach Brez und Cliafon ein grünlich gelbes, butterartiges Del von brennendem, hintennach kühlendem Geschmack, bei + 100° siedend, in Alkohol und Aether, aber nicht in Alkalien löslich und durch Salpetersäure in ein braunes Harz sich umändernd.

*Oleum Bergamottae*, s. Bd. 1. S. 717.

Das Bergamottöl scheint nach Capitaine und Soubeiran, wie schon im ersten Band angeführt, aus mehreren Oelen, nämlich zwei sauerstofffreien (nicht wasserstofffreien Oelen, wie a. a. D. fälschlich angeführt ist), einem sauerstoffhaltigen und einem Hydratwasserhaltigen Oele zu bestehen, indem bei der Destillation des Bergamottöles anfangs ein Del erhalten wurde, welches als ein Zweidrittelhydrat des Terpenthinöles betrachtet werden kann, in den letzten Portionen des überdestillirenden Oeles aber ein großer Ueberschuß von Sauerstoff gefunden und beim Vermischen des Oeles mit wasserfreier Phosphorsäure eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit erhalten wurde, von welcher die obere ölig war und im gereinigten Zustande die Zusammensetzung des

Camphers (oder Terpenthinöles) hatte; die untere wässerige Schicht enthielt eine Verbindung von Phosphorsäure mit Bergamottöl. Mit Chlorwasserstoffsäure konnten sie nur eine flüssige Verbindung erzeugen.

Das Bergamottöl scheidet mit der Zeit Stearopten, das Bergamottstearopten ab; man reinigt es durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, wo es beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln krystallisirt; es schmilzt bei  $+ 206^{\circ} \text{C.}$  und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, ist ohne Geruch und löst sich in heißem Wasser, Alkohol, Aether und Aetzlauge, wird von Schwefelsäure roth gefärbt, von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, in der Wärme aber zersetzt und verbindet sich nicht mit Ammoniak- oder Chlorwasserstoffgas; es ist von Mulder und Dyme elementarisch zerlegt und ein übereinstimmendes Resultat ( $= \text{C}_3 \text{HO}$ ) erhalten worden.

**Oleum Basilici, Basilicumöl.**

Das durch Destillation des Krautes von *Ocimum Basilicum* mit Wasser darzustellende ätherische Del setzt sehr bald Basilicumstearopten ab, welches nach Bonastre prismatische Krystalle bildet, sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löst, daraus beim Erkalten in regelmäßigen, weißen, durchsichtigen Tetraëdern krystallisirt, in Weingeist, Aether, Salpetersäure, Essigsäure und Ammoniak löslich ist, von Schwefelsäure roth gefärbt wird und nach Dumas und Peligot wie das Terpenthinölhydrat zusammengesetzt ist. Seine Entstehung läßt sich nicht erklären, da die Zusammensetzung des flüssigen Theiles des Basilicumöles noch unbekannt ist.

**Oleum Betulae albae, Birkenöl.**

Das durch Destillation der Blätter und Knospen von *Betula alba* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist dünnflüssig, farblos oder schwach gelblich, von stark balsamischem, in sehr zertheiltem Zustande dem Rosenöle nicht unähnlichem Geruch, und anfangs milde süßlichem, hinten nach scharf balsamischem Geschmack, gesteht leicht in der Kälte und kann durch Pressen von dem geschmacklosen Birkenstearopten getrennt werden; es ist von Graßmann als Arzneimittel vorgeschlagen worden.

**Oleum Bucco, Bukkoöl.**

Das durch Destillation der Blätter von *Diosma orenata* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist von goldgelber Farbe, stark reizendem, schwarzem Geruch und Geschmack, leichter als Wasser, in dem es etwas löslich ist und scheint kein Stearopten zu enthalten.

**Oleum Cajeputi, s. Bd. 1. S. 718.**

**Oleum Calami, s. Bd. 1. S. 719.**

Das Calmusöl besteht nach Schnedermann aus zwei verschiedenen Delen, die sich jedoch durch bloße fractionirte Destillation nicht scharf trennen lassen; das flüchtigere Del ist wahrscheinlich der Formel  $\text{C}_5 \text{H}_8$  nach zusammengesetzt, das fixere destillirt mit Wasser noch zum Theil über; es riecht wie Calmus und siedet bei  $+ 195^{\circ} \text{C.}$ , das mit Wasser nicht mehr übergehende Del ist braun, harzhaltig und siedet bei  $+ 260^{\circ} \text{C.}$ ; beide Dese enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff in der angegebenen Zusammensetzung auch Sauerstoff.

**Oleum Canellae, Weiß-Zimmtöl.**

Bereits Henry wies in dem weißen Zimmt gegen 5% ätherisches Del nach; in der neuesten Zeit beschäftigten sich W. Meyer und Reich mit der Untersuchung der Rinde und erhielten bei der Destillation von 11 Pfund derselben 3 Loth ätherisches Del, welches leichter als Wasser ist, zuletzt aber eine in Wasser untersinkende Portion. Das rohe Del

zerfällt beim Schütteln mit Kalilauge und nachheriger Destillation in ein anfangs übergehendes leichtes und später übergehendes schweres Del, welches letztere einen eigenthümlichen Geruch besitzt, sich nicht mit Kali verbinden läßt und nach den gefundenen Resultaten in seiner Zusammensetzung durch die Formel  $C_{12} H_{10} O_2$  ausdrücken läßt. Das leichtere Del, welches den größeren Antheil ausmacht, riecht eigenthümlich dem Cajeputöl ähnlich und gab bei fractionirter Destillation bei  $+180^\circ$  ein ohngefähr der Formel  $C_{21} H_{20} O_3$ , bei  $+166^\circ$  langsam destillirt ein ohngefähr der Formel  $C_{10} H_9 O$  und zuletzt bei  $245^\circ C.$  ein der Formel  $C_{12} H_{10} O$  entsprechend zusammengesetztes Del. Dieses letztere Del, welches als eine niedrigere Drydationsstufe des schwereren Deles betrachtet werden kann, roch am stärksten nach Cajeputöl und hatte ein spec. Gewicht von 0,941. — Die alkalische Flüssigkeit, von der das Del abdestillirt worden war, gab beim Sättigen mit Schwefelsäure und nachheriger Destillation eine geringe Menge eines schweren ätherischen Deles, welches sich schon durch den Geruch als Nelkenöl erkennen ließ.

Oleum Cardamomi, s. Bd. 1. S. 719.

Das Cardamomenöl enthielt nach Dumas und Peligot ein Cardamomenstearopten, welches wie das Terpenthinölhydrat beschaffen und zusammengesetzt ist.

Oleum Carvi, s. Bd. 1. S. 719.

Das Kümmelöl ist im Jahr 1841 von Schweizer auf mannichfaltige Weise untersucht worden. Nach demselben ist es im frisch bereiteten Zustand vollkommen farblos und bleibt es auch in dunkel gefärbten Gläsern längere Zeit; im farblosen Licht wird es hingegen nach und nach intensiv gelb. Es hat den eigenthümlichen Kümmelgeruch und einen brennenden Geschmack, verbrennt mit stark rußender Flamme, löst sich etwas in Wasser, dem es Geruch und Geschmack mittheilt, leicht in Weingeist und Aether, und nimmt in der Wärme ohne Veränderung Schwefel und Phosphor auf, die sich beim Erkalten größtentheils wieder ausscheiden; wird hingegen Phosphor und Schwefel gleichzeitig in erwärmtem Kümmelöl aufgelöst, so findet eine ziemlich heftige Zersetzung statt, indem sich ein Phosphorwasserstoff, wie es scheint ein selbstentzündlicher, entwickelt und ein höchst unangenehm riechendes Del gebildet wird, welches mit Kali gekocht wieder die Natur eines flüchtigen Deles annimmt. Durch Schwefelsäure wird das Kümmelöl unter bedeutender Wärmeentwicklung und Auftreten von einer großen Menge schwefeliger Säure zerlegt und in eine schwarze, schmierige Masse verwandelt. Schweizer bestätigte die Beobachtung Bötkels, daß das Kümmelöl bei der Destillation in mehrere Dele zerlegt werde, fand aber auch, daß es sich bei gewissen Temperaturen zersetze. In folgender Tabelle drückt 1. die Zusammensetzung des unzerlegten Deles aus; wird dieses vorsichtig erhitzt, so beginnt es bei  $+193^\circ C.$  zu sieden, welcher Punkt langsam bis  $195^\circ$  steigt, in welcher Zeit  $\frac{1}{3}$  des Deles von der unter 2. angegebenen Zusammensetzung übergeht; dann steigt unter Gelbfärbung des Deles rasch, wobei das zwischen  $195$  und  $210^\circ C.$  übergehende farblose Del die Zusammensetzung von 3 hat; hierauf färbt sich das Del immer dunkler und der Siedepunkt steigt immer schneller, das zwischen  $210$  und  $225^\circ C.$  übergehende Del ist jedoch noch farblos, während das zwischen  $235$  und  $245^\circ C.$  übergehende Del, dessen Zusammensetzung unter 4. angegeben, gelblich ist. Nr. 5. ist die Analyse des Destillates eines frisch bereiteten, nur bis  $180^\circ C.$  erhitzten Deles. Nr. 6. die Analyse der zwischen  $170$  und  $180^\circ C.$

übergehenden ersten und Nr. 7 der bei 190 bis 220° C. kochenden dritten Portion:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
86,14	86,52	86,08	85,50	86,96	86,03	82,59	Kohlenstoff.
10,68	11,38	10,87	10,00	11,41	11,05	10,18	Wasserstoff.
3,13	2,10	3,05	4,50	1,63	2,92	7,23	Sauerstoff.

Das bei der Destillation des Kümmelöles endlich zurückbleibende Harz giebt nach dem Waschen mit schwachem Weingeist, Lösen in Aether, Verdampfen der filtrirten Lösung und Schmelzen im Wasserbad einen rothgelben, ziemlich spröden, harzartigen Körper, welcher lange unter dem Kochpunkt des Wassers schmilzt, in stärkerem Weingeist, aber nicht in Kalilauge löslich ist, in der geistigen Lösung durch Bleizuckerlösung und Ammoniak stark voluminös gefällt wird und aus 76,19 Kohlenstoff, 8,98 Wasserstoff und 14,83 Sauerstoff besteht.

Durch Destillation des Kümmelöles mit Kalilauge konnte Schweiger, so wenig wie schon früher Bötkel, eine Trennung desselben bewirken; beim Vermischen des Oeles mit Kalihydrat findet nach Erhitzen aber eine starke Bräunung statt und bei der Destillation geht ein Del über, welches in ziemlicher Menge und fortwährend farblos auftritt und durch wiederholte Behandlung mit Kalihydrat, bis dieses nicht mehr gefärbt wird, endlich einen Kohlenwasserstoff, das Carven darstellt; dieses ist farblos, siedet constant bei + 173° C., brennt mit hellleuchtender, ruhender Flamme, hat einen schwachen, aber angenehmen, an Anisöl erinnernden Geruch und Geschmack, ist leichter als Wasser, in diesem nur sehr wenig, in Aether und Alkohol leicht löslich und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Terpenthinöl. Der Luft ausgesetzt verharzt es sich nach einiger Zeit, was auch Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken. Wird das Carven mit Salzsäuregas, zuletzt unter Mithilfe gelinder Erwärmung, gesättigt, so bildet sich chlorwasserstoffsaures Carven, welches durch Pressen und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt schneeweiße, hellglänzende Schuppen bildet, bei + 50,5° C. schmilzt, bei 41,25° C. wieder erstarrt, ohne Zersetzung nicht flüchtig ist, sich leicht in Wasser und schwierig in Weingeist löst, beim Kochen der wässerigen Lösung und beim Erhitzen mit Kalk zerfällt und der Formel  $C_{10}H_9Cl$  entsprechend zusammengesetzt ist. — Wird das Carven, zuletzt unter Mithilfe gelinder Wärme, mit Chlorgas gesättigt, so bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure Chlorcarven, welches gelblich gefärbt, halbflüssig und schwerer als Wasser ist, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch undurchsichtig wird, einen unangenehmen Geruch und süßlichen Geschmack besitzt und in der Hitze zerfällt wird, indem sich eine große Menge Salzsäure entwickelt, ein dickflüssiges Del überdestillirt und ein schwarzer kohligter Rückstand bleibt. — Als Nebenprodukt bei der Bildung oder Entwicklung des Carvens aus dem Kümmelöl durch Kalihydrat bleibt, wenn zuletzt die Destillation unter Mitwirkung von Wasser fortgesetzt wird, ein braunschwarzer Rückstand, welcher beim Uebergießen mit Wasser eine große Menge eines dunkelbraunen Harzes abscheidet, das nach der Reinigung spröde ist, bei + 90° C. schmilzt, leicht in Alkohol und Aether, aber gar nicht in Kalilauge löslich ist und aus 81,39 Kohlenstoff, 9,23 Wasserstoff und 9,38 Sauerstoff besteht; die alkalische dunkelbraune Flüssigkeit giebt bei der Zersetzung durch Schwefelsäure ein dunkelbraunes, sehr schwerflüssiges Del, welches bei der Destillation mit Wasser einen eigenthümlichen ölartigen Körper, das Carvacrol (s. unten), als Destillat giebt und ein dunkelbraunes Harz hinterläßt,

welches nach der Reinigung eine schwarzbraune, durchsichtige, spröde, ohngefähr bei  $+100^{\circ}\text{C}$ . schmelzende, in Kalilauge sehr lösliche Masse bildet, deren geistige Lösung von Bleizucker ohne Zusatz von Ammoniak nicht gefällt wird und aus 78,96 Kohlenstoff, 8,56 Wasserstoff und 12,48 Sauerstoff besteht.

Kalium wirkt in gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf das Kummelöl, beim Erwärmen hingegen entsteht unter Wasserstoffentwicklung eine lebhaftige Reaction, und zuletzt bildet sich eine schwarzbraune Masse, die beim Vermischen mit Wasser eine dem Carven sehr ähnliche Flüssigkeit ausscheidet.

Jod wird vom Kummelöl unter bedeutender Erwärmung aufgenommen; bei der Destillation des Gemisches, wobei das Uebergehende öfters wieder zurückgegossen wird, bis sie keine Jodwasserstoffsäure mehr entwickelt, erhält man eine durchsichtige rothe Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Kalilauge ein gelbliches Del abscheidet, das bei der Destillation ebenfalls Carven giebt und das weniger flüchtige Carvacrol hinterläßt.

Eine ähnliche Umänderung des Kummelöles in Carven und Carvacrol findet auch statt, wenn man es mit schmelzendem Phosphorsäurehydrat in Berührung bringt und das übergehende Del öfters zurückgießt; das Carvacrol bleibt größtentheils mit der Phosphorsäure in der Retorte zurück und wird durch Destillation für sich, wobei die ersten und die letzten Antheile des Destillates beseitigt werden, gereinigt. Es ist farblos und schwerflüssig wie Baumöl, schwerer als Wasser, siedet bei  $+232^{\circ}\text{C}$ . und verflüchtigt sich in äußerst stehenden, starken Husten erregenden Dämpfen, brennt mit leuchtender, stark rufenden Flamme, hat einen ganz eigenthümlichen, unangenehmen Geruch und einen sehr stark beißenden, anhaltenden Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Kalilauge und ist der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{O}_3$  entsprechend zusammengesetzt; es absorbiert eine gewisse Menge Ammoniakgas, welches er aber beim Erwärmen wieder entläßt und sich dabei nur wenig in ein rothbraunes Harz verwandelt; beim Vermischen mit Kalihydrat färbt es sich augenblicklich dunkelbraun und das Gemenge verdickt sich beim Erhitzen; beim Vermischen desselben mit Wasser scheidet sich dann wieder ein Harz und aus der alkalischen Lösung neben unzersetztem Carvacrol ein anderes aus, die beide in ihren Eigenschaften mit den aus dem Kummelöl durch Kalihydrat entstehenden Harzen übereinkommen. Kalium wirkt in gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf das Carvacrol, in der Wärme entwickelt sich aber Wasserstoffgas, die Masse wird dickflüssig und zuletzt ganz dunkelbraun und beim Vermischen mit Wasser scheidet sich Harz mit Carvacrol aus und die alkalische Flüssigkeit giebt beim Vermischen mit Säure ein anderes Carvacrol-haltiges Harz. Durch Salpetersäure wird das Carvacrol sehr heftig angegriffen und es bildet sich unter Entwicklung von salpetriger Säure ein gelbes Harz, welches sich von dem durch die Einwirkung derselben Säure auf das Carven sich bildenden Harz durch seine größere Löslichkeit in Wasser und Weingeist auszeichnet; die stark rothgelb färbende weingeistige Lösung dieses Harzes wird durch essigsaures Blei nicht gefällt.

Wenn man nach Persoz das Kummelöl auf gleiche Weise wie das Anisöl mit einem Gemische von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure zersetzt, so bildet sich außer Essigsäure eine andere, eigenthümliche, noch nicht näher untersuchte Säure.

**Oleum Caryophyllorum**, s. Bd. 1. S. 720.

Das durch Destillation der Gewürznelken mit Wasser darzustellende Nelkenöl enthält neben Nelfensäure (s. Bd. 3. S. 511) ein sauerstofffreies, der Formel  $C_{20}H_{16}$  entsprechend zusammengesetztes Del, aus welchem man die Bildung der Nelfensäure auf die Weise erklären kann, daß in letzterer 4 Aequiv. Wasserstoff durch 4 Aequiv. Sauerstoff vertreten sind. Die mit Alkohol behandelten Gewürznelken geben bei der nachherigen Destillation eine Nelfensäure, die kein sauerstofffreies Del, dagegen aber die Elemente von 1 Aequiv. Wasser mehr enthält, auch einen weit niedrigeren Siedpunkt hat, indem sie schon bei  $+ 153$  bis  $155^{\circ}$  siedet und mit Kali ein aus Alkohol krystallisirendes saures Salz bildet.

**Oleum Cascariillae**, Cascarillöl.

Das durch Destillation der Rinde von *Croton Eluteria* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist gelb, zum Theil auch grün oder blau, von 0,938 spec. Gewicht, hat einen sehr starken Geruch und aromatischen Geschmack und löst Jod ohne merkbare Erhitzung auf. Nach Bötkel fang ein dunkelgelbes Del von 0,909 spec. Gewicht bei  $+ 180^{\circ}$  C. an zu sieden; durch fractionirte Destillation erhielt er ein Del, welches von 0,862 spec. Gewicht war, bei  $+ 173^{\circ}$  kochte und die Elemente eines Kohlenstoffwasserstoffes, der Formel  $C_4H_2$  entsprechend, und auch etwas Sauerstoff enthielt; die letzte Portion des überdestillirten Deles hatte die Consistenz eines fetten Deles und enthielt weniger Kohlenstoff, als zur Bildung der angegebenen Formel nothwendig, dagegen aber mehr Sauerstoff. Von starken Säuren wird das Del zerlegt, aber nicht von Alkalien verändert.

**Oleum Castorei**, Vibergeilöl.

Das durch Destillation des Vibergeiles mit Wasser darzustellende ätherische Del ist bläsgelb, von baumölartiger Consistenz; nach Bonn leichter als Wasser, nach Brandes schwerer, hat den eigenthümlichen Geruch des Vibergeils und einen scharfen und bitteren Geschmack, und löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Aether.

**Oleum Chamomillae**, s. Bd. 1. S. 721.

Das reine Chamillenöl behält bei der Rectification vom Anfang bis zu Ende seine tiefblaue Farbe, wie Bornträger ganz neuerdings beobachtet hat, und löst sich in Alkohol und Aether mit blauer Farbe; es wird bei  $0^{\circ}$  ganz dick, ohne Stearopten abzuscheiden; das entwässerte Del enthält nach Bornträger über 9,5% Sauerstoff. Aus dem bei der Destillation der Chamillenblumen gewonnenen Wasser zog derselbe durch Aether in geringer Menge ein Del aus, welches ganz farblos war und viel anders roch, als das blaue Del.

**Oleum Chamomillae romanae**, Römisch-Chamillenöl.

Das durch Destillation der Blüten von *Anthemis nobilis* mit Wasser gewonnene ätherische Del ist sowohl im Geruch als in Farbe dem gemeinen Chamillenöl sehr ähnlich.

**Oleum Chenopodii**, Traubenkrautöl.

Von Bley durch Destillation des Krautes von *Chenopodium ambrosioides* mit Wasser dargestellt; es ist gelblich, sehr dünnflüssig, leichter als Wasser, hat einen eigenthümlichen Geruch und einen aromatischen, bitterlichen, brennenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Kalilauge; bildet mit Ammoniak ein beständiges Liniment und wird von Salpetersäure in ein gelbes, aromatisch

riechendes und von concentrirter Schwefelsäure in ein rothes Harz verwandelt.

*Oleum Cinae*, Wurmsamenöl.

Aus dem Wurmsamen durch Destillation mit Wasser darzustellen; es ist bläsgelb, von 0,925 bis 0,936 spec. Gewicht, hat einen durchdringenden widerlichen Geruch nach Wurmsamen und einen bitterlichen campherartigen Geschmack und verpufft nicht mit Jod; Bötkel fand, daß es bei fractionirter Destillation Oele von verschiedener Zusammensetzung giebt, die aber immer Sauerstoff enthalten, und daß es bei der Rectification über festes Kalihydrat einen dem Pfefferminzöl sehr ähnlichen Geruch erhält. — Als Wurmsamenöl ist auch vor einigen Jahren aus Nordamerika ein ätherisches Del in den Handel gekommen, welches nach Buchner bläsgelb und leichter als Wasser ist und nach Traubenkraut riecht.

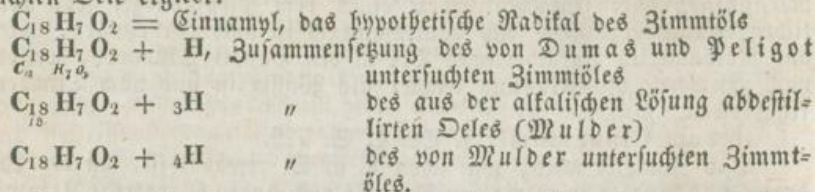
*Oleum Cinnamomi*, s. Bd. 1. S. 722.

Das Zimmitöl wird, wie schon a. a. O. erwähnt ist, an der Luft braun und enthält dann die von Dumas und Peligot entdeckte Zimmtsäure, welche sich auch bildet, wenn Perubalsamöl mit Kalilauge behandelt wird und kann aus letzterem am vortheilhaftesten auf die Weise gewonnen werden, daß man das Del in einer geistigen Kalilösung aufnimmt, das Ganze gelinde erwärmt, dann zur Trockene verdunstet, den Rückstand in kochendem Wasser auflöst und zu der heißen Lösung überschüssige Salzsäure setzt, wo beim Erkalten Zimmtsäure auskrystallisirt, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus dem Zimmitöl kann sie durch kochendes Wasser ausgezogen und durch Umkrystallisiren gereinigt werden; sie scheidet sich aber auch mitunter von selbst in harten, durchscheinenden Säulen aus. — Die reine Zimmtsäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Blättern, aus Alkohol in farblosen, rhombischen Säulen und bei der Sublimation in Nadeln, welche denen der Benzoësäure sehr ähnlich sind, ist ziemlich hart, läßt sich leicht pulverisiren, schmilzt bei + 127° C. und siedet bei + 290°, destillirt in Gestalt eines schweren Oeles über, welches in den kälteren Theilen der Retorte zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt, ist jedoch schon in niedrigerer Temperatur flüchtig, hat einen schwachen aromatischen und fragenden Geschmack, löst sich schwieriger als die Benzoësäure in kaltem und in heißem Wasser, aber leicht in Alkohol und bildet mit den basischen Dryden den benzoësauren Salzen sehr ähnliche Verbindungen. Durch Salpetersäure wird die Zimmtsäure unter Entwicklung rother Dämpfe in Bittermandelöl und eine krystallisirbare Säure verwandelt, die von Dumas und Peligot für Benzoësäure gehalten wurde, nach Plantamour aber in den Salzen wesentlich davon verschieden ist und wahrscheinlich sich dadurch unterscheidet, daß sie 1 Aequiv. Kohlenstoff mehr enthält, als die wasserfreie Benzoësäure. Die Zimmtsäure selbst fanden Dumas und Peligot im wasserfreien Zustand der Formel  $C_{18}H_7O_3$  entsprechend zusammengesetzt und betrachteten sie als das erste Dryd des hypothetischen Radikals des Zimmitöles, welches an der Luft 2 Aequiv. Sauerstoff aufnimmt, wovon 1 Aequiv. mit 1 Aequiv. Wasserstoff zu Wasser, das zweite Aequiv. aber mit dem theilweise entwasserstofften Zimmitöl (oder dem Cinnamyl, dem Radikal des Zimmitöles) zu Zimmtsäure zusammentritt, weshalb sie auch diese Säure Cinnamylsäure nennen.

Das Zimmitöl, welches vollkommen entwässert worden war, fanden dieselben Chemiker der Formel  $C_{18}H_8O_2$  entsprechend zusammengesetzt



oder als die Wasserstoffverbindung des Cinnamyls, während Mulder (s. unten) nach den von ihm erhaltenen Resultaten eine andere Formel des Zimmtöls aufstellte und durch Destillation der Lösung des Zimmtöles aus Kalilauge ein Del erhielt, welches in Beziehung auf seine Wasserstoffäquivalente zwischen den von Dumas und Peligot und dem von Mulder selbst analysirten Zimmtöle steht, weshalb es wahrscheinlich ist, daß das Zimmtöl ein Gemische verschiedener Oele ist, welche aber sämmtlich die Wasserstoffverbindungen des Cinnamyls zu sein scheinen, wie nachstehende Vergleichung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Oele ergibt:



Das von Mulder untersuchte Zimmtöl enthält auf die angegebene Zusammensetzung noch die Elemente von 1 Aequiv. Wasser, welches aber bei der Verbindung mit Salzsäure oder Ammoniak verdrängt wird, also nicht wesentlich zu seiner Constitution gehört.

Wird das Zimmtöl mit farbloser concentrirter Salpetersäure zusammengemischt, so bildet sich eine krystallinische Verbindung, deren Menge je nach der Natur des Zimmtöles sehr verschieden ausfällt; denn Del aus Ceylonzimmt erstarrt dabei fast gänzlich, während andere Zimmtölsorten nur theilweise krystallisiren; diese von Dumas und Peligot entdeckte Verbindung wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und Lösen in möglichst wenig heißem Alkohol gereinigt, wo sie beim Erkalten in farblosen, langen, schiefen, rhombischen Prismen krystallisirt, bald aber wieder und besonders bei gelinder Erwärmung unter Entwicklung von salpetriger Säure und des Geruches nach Bittermandelöl zerlegt wird und bei Berührung mit Wasser augenblicklich in Salpetersäure und eine ölige Flüssigkeit zerfällt, die für sich mit Salpetersäure wieder die krystallisirbare Verbindung liefert; die ölige Flüssigkeit ist wie das von Dumas und Peligot untersuchte Zimmtöl zusammengesetzt und von diesen Chemikern Cinnamylwasserstoff benannt, aber nicht weiter auf eine etwaige Verschiedenheit von Zimmtöl untersucht worden; sie verbindet sich mit 1 Aequiv. Salpetersäure zu salpetersaurem Cinnamylwasserstoff, der eben beschriebenen Verbindung. — Wird hingegen das Zimmtöl mit Salpetersäure erhitzt, so entwickelt sich der Geruch des Bittermandelöles und in der Flüssigkeit findet sich Benzoesäure, welche sich auch bildet, wenn man unterchlorigsaure Alkalien auf das Zimmtöl wirken läßt.

Durch trockenes salzsaures Gas wird das Zimmtöl grün gefärbt und verdickt; die grüne, feste Verbindung besteht aus gleichen Aequivalenten Zimmtöl und Salzsäure und ist demnach chlorwasserstoffsaurer Cinnamylwasserstoff zu benennen.

Durch Chlor wird das chinesische Zimmtöl unter Erhitzung und reichlicher Entwicklung von Salzsäure erst braun, dann farblos und zuletzt dick, wobei man durch Erwärmung die Einwirkung des Chlors unterfügen muß, wo sich dann anfangs ein farbloses Del verflüchtigt, welches mit Aetzkali zusammengebracht krystallinisch erstarrt, später ein gelbliches Del nachfolgt, welches sich nur theilweise mit Aetzkali verbindet und bei

Behandlung mit Kali und Wasser einen chlorhaltigen, blattigen Körper ungelöst zurückläßt; werden diese Destillationsprodukte wiederholt der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, so bleibt zuletzt ein schwarzer, kohligter Rückstand und es sublimirt ein farbloser, bei gewöhnlicher Temperatur fester, nadelförmig krystallinischer Körper, welcher in gelinder Wärme schmilzt, sich ohne Rückstand verflüchtigt, auch in Ammoniakgas der Sublimation unterworfen sich nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure nicht zerlegt wird und von Dumas und Peligot, den Entdeckern, Chlorocinnose benannt worden ist; er hat die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffes, in welchem sich 4 Aequiv. Wasserstoff durch eine gleiche Zahl Chloräquivalente vertreten gedacht werden müssen.

Das Zimmtöl nimmt eine große Menge Ammoniakgas auf und bildet damit eine feste, in seidenartigen Büscheln krystallisirbare, luft- und wasserbeständige, in Alkohol und Aether lösliche Verbindung, welche nach Dumas und Peligot aus gleichen Aequivalenten Cinnamylwasserstoff und Ammoniak besteht und Zimmtöl-Ammoniak oder Cinnamylwasserstoff-Ammoniak benannt worden ist. Laurent hat jedoch in der neuesten Zeit gezeigt, daß die Verbindung zwischen Zimmtöl und Ammoniak nicht so einfacher Natur und das Produkt ein mehr amidartiger Körper sei, indem er der Formel  $\frac{C_{52}H_{24}N_2}{3}$  entsprechend zu-

sammengesetzt ist und seine Bildung hiernach auf die Weise erklärlich wird, daß sich bei der Einwirkung von 2 Aequiv. Ammoniak  $= 2H_3N$  auf 3 Aequiv. Zimmtöl  $= 3C_{18}H_8O_2$  aller Sauerstoff als Wasser abscheidet; Laurent nennt deshalb diesen Körper Azocinnamylhydrür, welches nach demselben Chemiker in farblosen, geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis krystallisirt, schmelzbar ist, beim Erkalten zu einer wie Gummi durchscheinenden Masse erstarrt, in höherer Temperatur zerlegt und in ein Del und eine feste Substanz verwandelt wird, geruchlos und in Wasser unlöslich ist und durch siedende Salzsäure oder in Weingeist gelöstes Kali nicht zerlegt, durch Salpetersäure aber in eine in siedendem Wasser schmelzende Substanz verwandelt wird.

Nach Mulder sind die Verbindungen des Zimmtöles mit Ammoniak und Salzsäure in der Art zusammengesetzt, daß die dritte Wasserstoffverbindung des Cinnamyls mit diesen Körpern verbunden ist. Es läßt sich nun jetzt noch nicht behaupten, ob Dumas und Peligot bei ihren Untersuchungen durch irgend einen Fehler einen geringeren Wasserstoffgehalt gefunden haben oder ob das Zimmtöl wirklich aus den verschiedenen eben angegebenen Verbindungen des Wasserstoffes mit Cinnamyl bestehe, was wahrscheinlich, da schon früher Blanchet und Sell die Beobachtung machten, daß bei der Destillation eines Gemisches von Zimmtöl und Barytwasser ein Del gewonnen werde, welches leichter als Wasser sei, während das schwerere Del ein spec. Gewicht von 1,008 bei + 25° C. habe und bei + 220° siede. Ob dieses leichtere Del mit dem durch Destillation mit Aetzkalilauge von Mulder dargestellten Del identisch ist, wird von diesem nicht angegeben.

Beim Erhitzen des Zimmtöles mit Kalihydrat wird nach Dumas' und Mulder's Beobachtung Wasserstoffgas entwickelt. — Eine eigenthümliche Verbindung geht noch das Zimmtöl mit Jod und Jodkalium ein; werden nämlich 240 Gran Jodkalium und 10 Gran Jod mit ein wenig Wasser gelöst, mit 2 Pfund Zimmtwasser vermischt und das Gemische einer Temperatur von 0° C. ausgesetzt, so scheiden sich stark metall-

glänzende, rothbraune Schuppen aus, welche nach Apjohn, dem Beobachter, wahrscheinlich eine Verbindung von 1 Aequiv. Jodkalium mit 6 Aequiv. einer aus gleichen Aequivalenten Jod und Cinnamylwasserstoff bestehenden Substanz sind.

Mulder fand bei vergleichenden Untersuchungen, daß das Ceylonzimmtöl, das javanische Zimmtöl, das chinesische Zimmtöl, das Zimmtblüthenöl und das Cassiarindenöl sämmtlich gleichartig und wie die oben angegebene dritte Wasserstoffverbindung des Cinnamyls zusammengesetzt sind und sie sich gegen Salzsäure und Ammoniak gleich verhalten, das Zimmtblüthenöl aber nur die Hälfte Ammoniak aufnimmt. — Durch Stehen an der Luft absorbiren sie sämmtlich rasch Sauerstoffgas, wobei sich außer Zimmtsäure und Wasser nach Mulder aber noch zwei Harze bilden, und sehr lange aufbewahrtes Zimmtöl giebt bei der Destillation mit Kochsalzlösung kein Del von der angegebenen Zusammensetzung, sondern ein sauerstoffreicheres, und als Rückstand Zimmtsäure und die beiden Harze mit der Kochsalzlösung; das eine dieser Harze ist in kaltem Alkohol leicht löslich, das andere fast unlöslich; zwei ähnliche Harze bilden sich auch neben einem sehr flüchtigen Del bei der Einwirkung des Salzsäuregases auf Zimmtöl und zwei andere durch concentrirte Schwefelsäure und neben einem nicht näher untersuchten Del ein gelbes Harz durch Ammoniak. Auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zimmtöl beobachtete Mulder neben der krystallinischen Verbindung einen anderen rothen Körper, der bei der Einwirkung von Wasser augenblicklich ein Del abscheidet, welches die Elemente der Benzoesäure in der Weise enthält, daß 1 Aequiv. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Kohlenstoff vertreten ist, oder 1 Aequiv. Sauerstoff weniger enthält, als diejenige Säure, welche sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zimmtsäure bildet.

Wird das Zimmtöl wie das Anisöl mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, so bildet sich nach Persoz Essigsäure und Benzoesäure, nach Marchand auch Bittermandelöl.

*Oleum Convallariae majalis*, Maiblumenöl.

Ist nach Herberger dem Campher ähnlich krystallinisch, hat einen starken Geruch und ist leichter als Wasser und darin nicht löslich.

*Oleum Coriandri*, Corianderöl.

Durch Destillation des Coriandersamens mit Wasser darzustellen; es ist farblos, dünnflüssig und von 0,759 spec. Gewicht, hat einen gewürzhafsten Geruch und Geschmack, löst sich in Alkohol und Aether, fulminirt mit Jod und wird von Salpetersäure in eine grüne harzige Masse verwandelt und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber, bald braunroth werdender Farbe gelöst.

*Oleum Corticis Winterani*, Winterkrindenöl.

Das durch Destillation der Winterkrinde mit Wasser darzustellende Del ist gelb und leichter als Wasser, hat einen durchdringenden Geruch und einen terpenthinartigen Geschmack und trennt sich nach einigen Monaten in flüssiges Del und Stearopten. Das Del der Rinde von *Canella alba* Murray ist dickflüssig, dunkelgelb und schwerer als Wasser; es ist wahrscheinlich, daß es in seiner Zusammensetzung mit dem Zimmtöl übereinstimmt.

*Oleum Courbarillae*, Courbarillöl, Animeöl.

Das aus dem Animeharz durch Destillation mit Wasser darzustellende Del ist nach Paoli farblos, leichter als Wasser, hat einen angenehmen, starken Geruch und brennenden Geschmack, ist ohne Rückstand flüchtig,

wird in niedriger Temperatur nicht fest und durch Schwefelsäure pomeranzengelb gefärbt.

**Oleum Croci, Safranöl.**

Das aus dem Stigma von *Crocus sativus* durch Destillation mit Wasser darzustellende ätherische Del ist gelb, leichtflüchtig, schwerer als Wasser, von Safrangeruch und scharfem und bitterem Geschmack; mit der Zeit verwandelt es sich in eine weiße, krystallinische, auf dem Wasser schwimmende Substanz, dem Safranstearopten.

**Oleum Culilabani, Culilabanöl.**

Das durch Destillation der Rinde von *Laurus Culilaban* mit Salzwasser darzustellende ätherische Del ist farblos, schwerer als Wasser, riecht nach Cajeput- und Nelkenöl und giebt mit Salpetersäure eine carmoisinrothe Flüssigkeit, aus der Wasser ein rothes Harz abscheidet.

**Oleum Cumini, Römisch-Kümmelöl, s. Bd. 1. S. 724.**

Das Römisch-Kümmelöl wird durch die Einwirkung eines Gemisches von 0,5 saurem chromsaurem Kali, 1,1 concentrirter Schwefelsäure und 4 Wasser nach Persoz in Essigsäure und zwei eigenthümliche Säuren verwandelt; die eine Säure, die Cyminsäure, bildet glänzend weiße, dem Wallrath ähnliche, einfache oder Zwillingekrystalle von prismatischer Gestalt mit rhombischer Basis, schmilzt bei + 115° C. und verflüchtigt sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung; sie ist ohne Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in allen Verhältnissen in erwärmter Essigsäure, und stimmt in ihren chemischen Eigenschaften so sehr mit der Benzoesäure, daß sie leicht damit verwechselt werden kann, besonders in ihrem Verhalten zu Salpetersäure und in ihren Verbindungen mit Ammoniak, Baryt, Eisenoryd und Oxyd, Manganoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd. Die zweite Säure, die Cumincyminsäure, welche sich bildet, wenn man auf das Del das angegebene Gemische bei + 60 bis 70° C. wirken läßt, dann die beim Erkalten sich abscheidende Cyminsäure trennt und die Flüssigkeit nun bis zum Sieden erhitzt, wo sich unter Aufbrausen die neue Säure krystallinisch abscheidet; sie ist ohne Zersetzung flüchtig, ohne zuvor zu schmelzen, ist specifisch schwerer als Wasser, löst sich nicht in diesem, so wie auch nicht in Alkohol, Aether und den meisten Flüssigkeiten, läßt sich mit concentrirter Schwefelsäure kochen, ohne im geringsten gefärbt zu werden, wird aber dadurch für kurze Zeit in Wasser löslich und stimmt in ihren Reactionen mit der Umbellinsäure und Cyminsäure überein.

Ueber die bei der Behandlung des Römisch-Kümmelöles mit schmelzendem Kalihydrat sich bildende, von Gerhardt und Cahours entdeckte Cumin säure siehe in diesem Band unter der Abtheilung „Pflanzensäuren.“

**Oleum Cupressi, Cypressenöl.**

Das Del von *Cupressus sempervirens* wird als Wurmmittel innerlich, so wie auch zum Schutze des Pelzwerkes gegen Insekten benutzt.

**Oleum Dahliae, Dablienöl.**

Das durch Destillation der zu Brei geriebenen Wurzelknollen von *Dahlia pinnata* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Payen leichter als Wasser, von starkem Geruch und von süßlichem hintennach etwas brennendem Geschmack, verwandelt sich an der Luft in ein braunrothes, in Wasser unlösliches Harz und läßt sich mit Wasser zu einer milchig bleibenden Flüssigkeit vermischen; beim längeren Aufbewahren mit Wasser sinkt es allmählig darin zu Boden, wird dabei dicklich und kry-

krystallinisch und hinterläßt eine Substanz, welche Benzoësäure sein soll, während das ausgepreßte Del nicht krystallisirt.

**Oleum de Arbre à Bray, Breaöl.**

Das durch Destillation des Arbol à Brea-Harzes mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Bonastre von gelblich grüner Farbe und sehr starkem Geruch, leichter als Wasser und wird durch  $\frac{1}{4}$  Salpetersäure braunroth gefärbt.

**Oleum de Arbre du Lançon, Lançonöl.**

Das durch Destillation des Harzes vom Arbre du Lançon mit Wasser darzustellende ätherische Del ist bläugelb, riecht nach Lobe, ist leichter als Wasser und färbt sich durch Salpetersäure erst rosenroth, dann violett, und zuletzt schwarzbraun.

**Oleum de Guiana, Del aus Guiana.**

Dieses aus einem zu der Gattung *Ocotea*, *Lithea* oder *Persea* gehörenden Baume, bei der Verletzung dessen Rinde ausfließende Del ist farblos, leichter als Wasser, verdampft bei  $+ 24^{\circ}$ , hat einen terpenthinartigen Geruch und warmen, stechenden Geschmack, verbrennt mit dickem Rauch, löst sich nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht in Alkohol und Aether, mischt sich nicht mit concentrirter Schwefelsäure und löst leicht Camphor und Harze.

**Oleum Fernambuci, Fernambukholzöl.**

Von Chevreul aus dem Holze von *Caesalpinia crista* dargestellt, hat einen pfefferartigen Geruch und Geschmack, und die Eigenschaft, schnell Goldchlorid zu reduciren.

**Oleum Foeniculi, s. Bd. 1. S. 724.**

Das aus dem Fenchelöl sich abscheidende Fenchelstearopten stimmt nach Blanchet und Sell in seinem Schmelzpunkt, Kochpunkt und der Zusammensetzung mit dem Anisstearopten. Auch Cahours fand das Stearopten identisch mit dem Anisstearopten nach der für diesen von ihm ermittelten Zusammensetzung; das flüssige Fenchelöl besteht nach demselben aus zwei verschiedenen Delen, von denen das eine schwerere nur wenig leichter als Wasser ist, bei  $225^{\circ}$  C. kocht, dieselbe Zusammensetzung wie das Stearopten hat und mit Salpetersäure dieselben Produkte wie das Anisstearopten giebt; das flüchtigere und leichtere Del des Fenchelöles konnte er nicht vollkommen rein erhalten, in welchem Zustande es sauerstofffrei und mit dem Terpenthinöl gleichartig zusammengesetzt zu sein scheint. — Ueber die bei der Einwirkung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf das Fenchelöl entstehenden Säuren vergleiche man Anisöl.

**Oleum Galangae, Galgantöl.**

Das aus der Wurzel von *Alpinia Galanga* durch Destillation mit Wasser abgetriebene Del ist nach Neumann und Bucholz gelblichweiß, von aromatisch camphorartigem Geschmack und hat einen dem Casjeputöl ähnlichen Geruch, ist leichter als Wasser, nicht sehr flüchtig, wird an der Luft unter Verlust des Geruches dick und löst sich leicht in Alkohol und Aether, nur unvollkommen in alkalischen Laugen.

**Oleum Galbani, s. Bd. 1. S. 724.**

Bei der trockenen Destillation des Galbanumharzes wird ein zum Theil brenzlich-ätherisches Del erhalten, welches zu einer bestimmten Zeit blau auftritt.

**Oleum Gaultheriae, Oil of Wintergreen, Gaultheriaöl.**

Das unter dem englischen Namen aus New-Jersey im Handel vorkommende Del von *Gaultheria procumbens* ist röthlich, wird aber nach Proctier durch mehrere Rectifikationen farblos, hat ein spec. Gewicht von 1,173, einen angenehmen Geruch und einen erwärmend aromatischen Geschmack, siedet constant bei  $+ 211^{\circ}$  C. und löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; die wässerige Lösung wird durch Eisenoxydsalze geröthet. Proctier stellte noch eine Reihe von Versuchen mit diesem Oele an, in welchem sich ihm die Bildung einer Säure darthat, welche viel Aehnlichkeit mit der salicyligen Säure habe, aber sich doch wieder bestimmt davon unterscheidet; Cahours aber, welcher fast gleichzeitig diesen Gegenstand bearbeitete, that durch die Elementaranalyse dar, daß dieses Del, dessen Kochpunkt er übrigens bei  $224^{\circ}$  anzieht, ganz wie der salicylignsaure Holzäther oder der Formel  $C_{16} H_8 O_6$  entsprechend zusammengesetzt sei und bei der Destillation mit Kalilauge, wie dieser, ein flüchtiges, brennbares Destillat und einen Rückstand gäbe, aus welcher Mineralsäuren Salicylsäure niederschlagen; das Del sowohl, wie der salicylignsaure Holzäther, erhitzen sich beträchtlich bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure und geben beide als Endresultat eine in gelblichweißen Nadeln krystallisirende Substanz, welche in gelblichweißen Nadeln krystallisirt und wie der indigsaure Holzäther zusammengesetzt ist; Cahours bemerkt aber noch, daß das Gaultheriaöl trotz seiner ätherartigen Constitution sich wie eine Säure verhalte und mit Kali und Natron krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen gebe, welche auf Zusatz von Säuren das Del wieder entlassen, das aber dann leicht in Salicylsäure übergeht; ein abweichendes Verhalten zeigt aber das Ammoniak gegen das Del, in welcher Beziehung Proctier die Beobachtung machte, daß sich das Del beim Schütteln mit Ammoniak allmählig unter brauner Färbung löst, und die Lösung beim Verdunsten Krystalle giebt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol geruch- und farblos sind, vierseitige Prismen und Nadeln darstellen, sich wenig in Wasser, besser in Alkohol und Aether, noch leichter aber in Ammoniak und Kalilauge, auch ohne Zersetzung in der Wärme in Salzsäure und Schwefelsäure lösen, durch Salpetersäure aber zersetzt werden, in verschlossenen Gefäßen bei  $+ 118^{\circ}$  schmelzen, einige Grade darüber in weißen Schuppen ohne Rückstand sublimiren und nach der Untersuchung von Cahours der Formel  $C_{14} H_7 NO_2$  entsprechend zusammengesetzt sind.

Cahours machte später noch bekannt, daß das anfangs bei  $+ 200^{\circ}$ , später aber bei  $+ 222^{\circ}$  C. siedende rohe Gaultheriaöl anfangs ein leichteres Del bei der Destillation giebt, welches er *Gaultherol* nennt und auf diese Weise rein darstellte, daß er das rohe Del mit Kalilauge destillirte und das Destillat durch öfteres Waschen mit Kalilauge und Wasser von Holzgeist und Spuren von salicylignsaurem Methyloxyd befreite; es ist farblos, sehr beweglich, siedet bei  $+ 160^{\circ}$  C. constant, riecht angenehm pfefferartig, wird durch Salpetersäure, Chlor und Brom lebhaft angegriffen und ist wie das Terpentbinöl zusammengesetzt, womit auch die Dichtigkeit seines Dampfes ( $= 4,77$ ) stimmt. Das später übergehende Del ist wie das salicylignsaure Methyloxyd und demnach auch wie die Anisäure und Mandelsäure zusammengesetzt, und Cahours nennt es in Beziehung seines Verhaltens zu den basischen Dryden *Gaultheriasäure*; wird diese mit überschüssigem Aegbaryt der Destillation unterworfen, so erhält man dieselbe ölige Substanz, welche sich bei der Destillation der Anis-

säure mit Aegbaryt bildet und Anisol genannt worden ist; dieses ist ein farbloses, aromatisch riechendes Del, welches, wie oben beim Anisöl angegeben, der Formel  $C_{14} H_7 O_2$  entsprechend zusammengesetzt ist, über  $+ 150^{\circ} C.$  kocht, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, und bei hinreichender Einwirkung von Brom in eine in glänzenden Schuppen krystallisirende, bei  $+ 54^{\circ}$  schmelzende, ohne Zersetzung flüchtige und der Formel  $C_{14} H_3 Br O_2$  entsprechende von Chlor in eine analoge Substanz, durch Salpetersäure in ein durch Wasser abschreibbares, schweres, butterartig erstarrendes, in Alkohol mit chromgrüner Farbe lösliches und daraus in farbloser, in ihrer Zusammensetzung der Formel  $C_{14} H_7 N_6 O_{10}$  entsprechenden Nadeln krystallisirende Materie und durch rauchende Schwefelsäure in eine der Schwefelweinsäure analoge Säure und einen in feinen seidenartigen Nadeln krystallisirenden, wahrscheinlich dem Sulfobenzid analog zusammengesetzten Körper verwandelt, bei der Destillation über wasserfreie Phosphorsäure aber nicht verändert wird.

Wird das schwerere Gaultheriaöl mit Brom in Berührung gebracht, so bildet sich ein krystallinischer Körper, welcher im gereinigten Zustand farblose, glänzende Prismen bildet, bei  $+ 145^{\circ}$  schmilzt, in höherer Temperatur flüchtig ist, sich gar nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst, mit Kali oder Natron krystallisirbare, durch Säuren wieder zerlegt und in der Hitze zersetzt werdende Verbindungen bildet, sich mit Ammoniak zu einem eigenthümlichen Körper verbindet, und die Constitution des Oels oder salicylsäueren Holzgeistes hat, in welchem aber 1 Aequival. Wasserstoff durch 1 Aequiv. Brom vertreten wird; neben diesem Körper bildet sich auch eine andere Substanz, welche aus der geistigen Lösung langsam in seidenartigen Nadeln niedergeschlagen wird, schon bei  $+ 55^{\circ} C.$  schmilzt, nur theilweise flüchtig ist, sich fast gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, mit Kalilauge sich schon in der Kälte verbindet, nach dem Erwärmen der Lösung durch Säuren als Bromsalicylsäure niedergeschlagen wird, und  $\frac{1}{2}$  Aequiv. Wasserstoff mehr als die erste Bromverbindung enthält. Eine dieser letzteren Bromverbindung entsprechende Verbindung wird bei vorsichtiger Einwirkung des Chlors gebildet; wirkt aber eine größere Menge Chlor auf das Gaultheriaöl, so erhält man eine der ersten Bromverbindung analog zusammengesetzte Chlorverbindung, welche in Nadeln krystallisirt, bei  $+ 100^{\circ}$  schmilzt, in höherer Temperatur unzersetzt flüchtig nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich ist und sich mit kalter Kalilauge unverändert und mit Ammoniak verbindet.

Wird das Gaultheriaöl bei niedrig gehaltener Temperatur mit Salpetersäure in Berührung gesetzt, so erhält man einen krystallinischen Körper, welcher nach dem Reinigen äußerst feine gelbliche Nadeln bildet, bei  $+ 88$  bis  $90^{\circ}$  schmilzt, bei vorsichtiger Erwärmung fast vollständig flüchtig ist, sich wenig in kaltem Wasser löst, in kochendem Wasser zu einem unter sinkenden Oele schmilzt, sich leicht in Alkohol, kalter Kali- und Natronlauge, aber nicht in Ammoniak löst, beim Kochen mit überschüssigem Kali in farbloses, ätherisch riechendes, brennbares Destillat zerfällt und im Rückstand Indigsäure liefert, und wie das indigsaure Methyloxyd oder der Formel  $C_{16} H_7 NO_{10}$  oder  $C_2 H_3 O$  (Methyloxyd) +  $C_{14} H_4 NO_9$  (Indigsäure) entsprechend zusammengesetzt ist; wird dieses indigsaure Methyloxyd mit Ammoniak in Berührung gebracht, so bildet sich Anilamid, welches glänzend gelbe, zum Theil ohne Zersetzung flüchtige, kleine Krystalle bildet,

sich leicht in Alkohol und kalten Alkalien ohne Zersetzung, in erhitzten aber unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von indigsaurem Alkali löst und der Formel  $C_{14}H_6N_2O_8$  entsprechend zusammengesetzt ist. Wird das indigsaure Methyloryd der Einwirkung rauchender Salpetersäure bei gelinder Erwärmung ausgesetzt, so bilden sich ölige, schwere Tropfen, welche beim Erkalten erstarren, aus Alkohol in langen blasgelben Nadeln krystallisiren, in der Hitze in feinen gelblichen Nadeln flüchtig sind, sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, in Wasser gelöst nicht auf Eisenoxydsalze röthend wirken und der Formel  $\frac{C_{32}H_{13}N_3O_{24}}{2}$  entsprechend zusammengesetzt sind; wird

dieser eigenthümliche Körper mit einem Ueberschuß von Salpetersäure gekocht, so verwandelt er sich in Kohlenstoffsaure.

**Oleum Hedwigiae, Hedwigiaöl.**

Das aus dem Harze von *Hedwigia balsamifera* durch Destillation mit Wasser dargestellte ätherische Del ist nach Bonastre gelblich, leichter als Wasser, von terpeninähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, löst sich in 4 Theilen Alkohol, in allen Verhältnissen in Aether und wird durch Salzsäure amaranthroth und durch kalte Salpetersäure roth gefärbt, in der Hitze aber in ein gelbes Harz verwandelt.

**Oleum Hyssopi, s. Bd. 1. S. 725.**

Das Isopöl ist nach Stenhouse im frischen Zustand farblos, wird aber an der Luft gelblich und harzig und sein Siedepunkt ist anfangs bei  $+142^\circ$ , steigt aber zuletzt bis zu  $163^\circ C.$ , wo es sich färbt; die bei  $142^\circ$ ,  $149^\circ$  und  $163^\circ$  überdestillirenden Dele sind verschiedenartig zusammengesetzt und lassen sich als die verschiedenen Dryde eines Kohlenwasserstoffes betrachten.

**Oleum Jasmini, Jasminöl.**

Die Blüthen von *Jasminum officinale* enthalten nur eine geringe Menge ätherisches Del, welches durch ein fettes Del ausgezogen und durch Destillation mit wenig Wasser abgeschieden wird. Das Del setzt schon bei  $+6^\circ C.$  Jasminstearopten ab, welches in glänzenden Blättern krystallisirt, bei  $+12,5^\circ C.$  schmilzt, leichter als Wasser ist, keinen Geruch hat und einen camphorähnlichen Geschmack besitzt, sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Oelen, gar nicht in Essigsäure löst, mit Jod sich schwach erwärmt und eine rothe, bald grasgrün werdende Verbindung bildet, auf Kalium nicht oxydirend wirkt und von Salpetersäure leicht, von Salzsäure und Schwefelsäure aber nur theilweise gelöst wird.

**Oleum Lauri aethereum, s. Bd. 1. S. 726.**

**Oleum Lavendulae, s. Bd. 1. S. 726.**

Das Lavendelöl ist auch von Kane elementarisch untersucht worden, welcher in der Analyse eines Deles mit Saussure fast ganz gleiche Resultate, bei der Analyse eines anderen Deles aber einen Kohlenstoffüberschuß erhielt. Das aus dem Del bei Luftzutritt sich abscheidende Lavendelstearopten oder der Lavendelcamphor wurde schon von Proust für identisch mit dem gewöhnlichen Camphor gehalten und Dumas wies nach, daß es wirklich dieselbe Zusammensetzung habe.

**Oleum Ledi palustris, Vorschöl.**

Das Del von *Ledum palustre* ist nach Graßmann gelb und leichter als Wasser, hat einen sehr durchdringenden Geruch und brennend gewürzhaften Geschmack, verursacht Betäubung und setzt das Vorschstearopten ab, welches in zarten, weißen, glänzenden Prismen krystallisirt, fast geruchlos und in der Hitze unter Verbreitung betäubend wirkender Dämpfe flüchtig



ist und sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether, dagegen nur schwierig in Säuren und Alkalien löst.

*Oleum Ligni Rhodii*, s. Bd. 1. S. 730.

*Oleum Lycopi*, Wolfsfußöl.

Das in *Lycopus europaeus* enthaltene ätherische Del ist nach Geiger grün, leichter als Wasser und schon bei + 12°C. butterartig.

*Oleum Macis*, s. Bd. 1. S. 727.

*Oleum Majorannae*, s. Bd. 1. S. 727.

Das Majoranöl setzt mit der Zeit, selbst in gut verschlossenen Gefäßen, das Majoranstearopten ab, welches weiß, hart und geruchlos ist, bei + 112°C. nichts verliert, bei 140° noch nicht flüchtig und erst in höherer Temperatur, aber ohne Zersetzung, flüchtig ist, ein größeres spec. Gewicht als das Wasser hat, sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Aether, Kalilauge und Salpetersäure löst, von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird, sich mit salzsaurem Gas, aber nicht mit Ammoniak verbindet und nach Mulder der Formel  $O_{14}H_{15}O_3$  entsprechend zusammengesetzt ist.

*Oleum Massoy*, Massoyöl, s. Massoycamphor.

*Oleum Melissa*, s. Bd. 1. S. 727.

*Oleum Menthae crispae*, s. Bd. 1. S. 728.

*Oleum Menthae piperitae*, s. Bd. 1. S. 728.

Das Pfefferminzöl ist von Blanchet und Sell und ein zwischen + 188 bis 193°C. siedendes Del von 0,899 spec. Gewicht von Kane untersucht worden; das bei einer niederen Temperatur sich abscheidende Pfefferminzstearopten, welches sich in dem amerikanischen Pfefferminzöl immer, in dem deutschen nach Giese aber nur dann findet, wenn es aus dem blühenden Kraut genommen worden ist, bildet dreiseitige Prismen, schmilzt bei + 27°C., siedet bei + 208°C., hat einen brennenden Geschmack, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelalkohol und Holzgeist, woraus es durch Wasser pulverförmig niedergeschlagen wird, und in Aetzlauge, und wird von Salpetersäure roth gefärbt; es ist nach Dumas, Blanchet und Sell der Formel  $C_{10}H_{10}O$  entsprechend zusammengesetzt und unterscheidet sich von dem von Blanchet und Sell untersuchten Pfefferminzöl dadurch, daß es ein Aequiv. Wasserstoff weniger enthält und seine Bildung durch Entziehung von 1 Aequiv. Wasserstoff durch den atmosphärischen Sauerstoff erklärt werden kann. Später hat Walter das Stearopten des amerikanischen Pfefferminzöles, welches auch unter dem Namen *Essence de Menthe crystallisée* im Handel vorkommt, einer umfassenden Untersuchung unterworfen; er erhielt durch Reinigung des käuflichen ein bei + 34° schmelzendes und bei + 213°C. siedendes Stearopten, welches er eben so zusammengesetzt fand, wie das von Blanchet, Sell und Dumas untersuchte, aber durch die Bestimmung des spec. Gewichtes des Dampfes, welches = 5,455 ist, der Formel  $C_{20}H_{20}O_2$  entsprechend zusammengesetzt fand; mit Brom findet eine heftige Reaction und unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure die Bildung einer schön rothgefärbten Verbindung statt; Jod wirkt nur wenig darauf. Durch mehrmalige Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure und Destillation oder durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme, wiederholte Behandlung der sich abscheidenden, leichteren, halbflüssigen Masse mit frischer Schwefelsäure und nachherige Behandlung mit Wasser und Aetzkalk wird das Pfefferminzstearopten in ein sauerstofffreies Del, das Menthen, verwandelt, welches klar, durchsichtig und sehr beweglich ist, einen angenehmen Geruch und einen durchbringenden Geschmack

besitzt, bei  $+ 163^{\circ}$  siedet, ein spec. Gewicht von 0,851 und in Dampfform von 4,835 hat, mit ruhender Flamme verbrennt, von wenig Alkohol und Aether getrübt, von mehr und auch von Terpenthinöl vollständig, aber gar nicht von Wasser gelöst, von Schwefelsäure nicht verändert und von kalter Salzsäure gelb, von erhitzter roth gefärbt, durch concentrirte Salpetersäure in der Wärme in eine gelbe, ölige, nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser und Alkohol lösliche, der Formel  $C_{10} H_8 O_6$  entsprechend zusammengesetzte, aber nicht näher untersuchte Materie und durch Chlor in eine syrupartige, gelbe Flüssigkeit verwandelt wird, welche schwerer als Wasser ist, mit ruhender grüner Flamme verbrannt, in Alkohol, Holzgeist, Aether und Terpenthinöl löslich ist und von concentrirter Schwefelsäure intensiv roth gefärbt wird. Das Menthen ist nach Walter der Formel  $C_{20} H_{18}$  entsprechend zusammengesetzt und das Pfefferminzstearopten demnach ein Hydrat des Menthens; in der Verbindung des Chlors mit dem Menthen sind 5 Aequiv. seines Wasserstoffes durch 5 Aequiv. Chlor vertreten; eine andere Chlorverbindung des Menthens bildet sich, wenn man das Pfefferminzstearopten mit Phosphorchlorid behandelt, wobei man einen öartigen, gelben Körper erhält, welcher leichter als Wasser ist, bei  $+ 204^{\circ}$  siedet und sich dabei zersetzt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether und Terpenthinöl löst, bei der Behandlung mit Kalium in der Wärme Chlorkalium bildet, durch eine concentrirte geistige Kalilösung nicht zersetzt und durch Schwefelsäure blutroth gefärbt wird und der Formel  $C_{20} H_{17} Cl$  entsprechend zusammengesetzt ist. Bei der Behandlung des geschmolzenen Pfefferminzstearoptens mit Chlorgas im Dunkeln bildet sich ein intensiv gelber Körper, welcher schwerer als Wasser und wenig in diesem, aber leicht in Alkohol, Aether und Terpenthinöl löslich ist, von Schwefelsäure roth gefärbt wird und mit grüner, ruhender Flamme verbrennt; er entsteht auf die Weise, daß 2 Aequiv. Pfefferminzstearopten bei Berührung mit 10 Aequiv. Chlor 5 Aequiv. Wasserstoff an Chlor abgeben und dagegen 5 andere Aequiv.

Chlor aufnehmen, indem er der Formel  $\frac{C_{40} H_{31} Cl_5 O_4}{2}$  entsprechend zusammengesetzt ist; läßt man hingegen auf das geschmolzene Pfefferminzstearopten am Sonnenlichte Chlor einwirken, so entsteht ein gelblich-grauer, klebriger, etwas in Alkohol löslicher und sich erst nach längerer Zeit mit Schwefelsäure roth färbender Körper, welcher auf die Weise entsteht, daß 4 Aequiv. Pfefferminzstearopten bei der Berührung mit 44 Aequiv. Chlor 22 Aequiv. Wasserstoff an Chlor abgeben und 22 Aequiv. Chlor aufnehmen, indem er der Formel  $\frac{C_{80} H_{50} Cl_{22} O_8}{4}$  entsprechend zusammengesetzt ist.

#### Oleum Menthae Pulegii, Oleum Pulegii, Poleyöl.

Das durch Destillation des Krautes von *Mentha Pulegium* mit Wasser darzustellende Del hat im Handel gewöhnlich ein spec. Gewicht von 0,927 bis 0,939, im rectificirten Zustande aber von 0,925 und kocht dann bei  $+ 185^{\circ}C$ .; es hat nach Kane ganz dieselbe Zusammensetzung wie der gewöhnliche Camphor und enthält im rohen Zustande Stearopten.

#### Oleum Menthae viridis, Römisch-Minzenöl.

Das durch Destillation des Krautes von *Mentha viridis* mit Wasser darzustellende ätherische Del hat im Handel ein spec. Gewicht von 0,914, durch Destillation aber so viel wie möglich von dem Stearopten befreit von 0,876, siedet dann constant bei  $+ 166^{\circ}C$ . und ist nach Kane der Formel  $C_{33} H_{28} O$  entsprechend zusammengesetzt.

Oleum Millefolii, s. Bd. 1. S. 729.

**Oleum Myricae Gale, Gagelöl.**

Durch Destillation der Blätter von *Myrica Gale* mit Wasser darzustellen; es ist dunkelgelb, von 0,876 spec. Gewicht, wird schon bei + 12° C. durch Absezung des  $\frac{1}{10}$  betragenden Stearoptens fest, hat einen angenehmen, der Mutterpflanze gleichen Geruch und einen anfangs milden, dann brennenden und zusammenziehenden Geschmack, löst sich nur wenig in Alkohol, leicht in Aether und färbt sich mit Jod grün, ohne zu verpuffen; es ist nach Rabenhorst der Formel  $C_{14}H_{16}O_2$  entsprechend zusammengesetzt, die Analyse war jedoch mit einem stearoptenhaltigen Oele angestellt; merkwürdig ist der geringe Wasserstoffgehalt dieses Oeles und der Umstand, daß es die Elemente der wasserfreien Benzoesäure enthält, in welcher 1 Aequiv. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Wasserstoff vertreten wird.

**Oleum Myrrhae, s. Bd. 1. S. 729.**

**Oleum Nigellae, Schwarzkümmelöl.**

Das durch Destillation des Schwarzkümmels mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Reinsch klar und leichter als Wasser, schillert im reflectirten Lichte und riecht nicht nach Schwarzkümmel, sondern nach Fenchelöl und Bittermandelöl; bei der Rectification mit schwacher Kalilauge erhält man ein nicht schillerndes und nur schwach riechendes Del und bei der Zerlegung der von dem überschüssigen Del getrennten alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure unter Entwicklung eines camphorähnlichen Geruches reichliche weiße Flocken, welche durch Aether abgeschieden und verdunstet ein butterartiges, camphorähnlich riechendes Del hinterlassen.

**Oleum Nucistae aethereum, s. Bd. 1. S. 729.**

Das Muskatnußöl setzt nach längerem Stehen das Muskatnußstearopten oder Myristicin in einer krystallinischen Kruste ab; aus seiner Lösung in 19 Theilen kochendem Wasser erstarrt es beim Erkalten mit diesem zu einer schneeweißen, krystallinischen Masse, aus der sich das Wasser auspressen läßt und dieses giebt beim Verdunsten noch mehr Stearopten in farblosen, wasserklaren, langen und dünnen prismatischen Tafeln mit zweiflächiger Zuspizung; es ist schwerer als Wasser, schmilzt erst über dessen Siedepunkt, fließt dann wie Del und verdampft in stärkerer Hitze mit Hinterlassung eines Kohlenrückes; bei der trockenen Destillation zerlegt es sich etwas, indem zuerst ein wasserklares und später ein gelbes Del mit etwas aromatisch riechendem und brennend schmeckendem, alkalisch reagirendem, aber ammoniakfreiem (?) Wasser übergeht; es hat einen aromatischen Geruch und Muskatgeschmack, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, löst sich auch in Säuren, wird aber daraus durch Wasser niedergeschlagen und ist nach Mulder der Formel  $C_{16}H_{16}O_2$  entsprechend zusammengesetzt.

**Oleum Olibani, Weihrauchöl.**

Das durch Destillation des Weihrauches mit Wasser darzustellende Del ist nach Stenhouse farblos, von 0,866 spec. Gewicht, und dem Terpenthinöl nicht unähnlichem Geruch, verhält sich sonst wie das Elemöl und ist merkwürdiger Weise wie das Römisch-Minzenöl zusammengesetzt.

**Oleum Origani cretici und vulgaris, s. Bd. 1. S. 729 u. 730.**

**Oleum Parmeliae, Wandflechtenöl.**

Ist nach Gumprecht in *Parmelia parietina* in sehr geringer Menge enthalten, von grüner Farbe und butterartiger Consistenz, leichter als Wasser und von einem unangenehmen, schimmelartigen Geruch und Geschmack.

**Oleum Petroselini, Petersilienöl.**

Das durch Destillation des Petersiliensamens mit Wasser darzustellende ätherische Del ist gelblich oder grünlich und schwerer als Wasser und hat

einen etwas brennenden Geschmack. Durch Schütteln mit Wasser wird es nach Bley in ein dünnflüssiges, leichtes und in ein dickflüssiges, schweres, in der Kälte krystallisirendes Del zerlegt; auch durch Destillation läßt sich das Petersilienöl nach Viebig und Weidemann in ein übergehendes, farbloses, flüssiges, leichtes, bei  $+ 160^{\circ}$  siedendes, stark nach Petersilie riechendes, Salzsäuregas absorbirendes und wie das Terpenhinöl zusammengesetztes Del und in einen braunen, harzigen, nicht krystallisirbaren, ohne Zerlegung nicht flüchtigen Körper scheiden, welcher der Formel  $C_{12}H_8O_3$  entsprechend zusammengesetzt ist. Aus der gesättigten Lösung des Petersilienöls in Wasser scheidet sich nicht selten das Petersilienstearopten in langen Prismen aus, welche bei  $+ 30^{\circ} C.$  schmelzen, und Bolle fand in einem schlecht aufbewahrten Del eine krystallinische Substanz, welche ebenfalls bei  $+ 30^{\circ}$  schmolz, durch eine Art Ausfäulung in eine weniger schmelzbare und eine bei  $+ 21^{\circ}$  schmelzende Substanz zerfiel, bei  $+ 300^{\circ} C.$  zerlegt wurde, ohne zu sublimiren, schwerer als Wasser war, sich nicht in diesem und in Alkalien, aber leicht in Alkohol und Säuren löste und von Blanchet und Sell der Formel  $C_{12}H_7O_2$  entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

#### Oleum Phellandrii, Wasserfenchelöl.

Durch Destillation des Wasserfenchels mit alkalischem Wasser erhielt Frichinger ein bräunlich-gelbes, ammoniakhaltiges, ätherisches, stark aromatisch riechendes und schmeckendes Del, welches auf den thierischen Organismus narkotisch zu wirken scheint, demnach vielleicht ein dem Coniin analoges Alkaloid enthält.

#### Oleum Philadelphii coronarii, Pfeifenstrauchöl.

Von Buchner d. J. durch Ausziehen der Blüten mit Aether, Abdestilliren des Aethers, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Vermischen der geistigen Lösung mit dem ätherischen Destillat, Entziehen des Alkohols durch Chlorcalcium und freiwillige Verdunstung, aber nicht ganz frei von Fett dargestellt.

#### Oleum Pichurim, Pichurimöl.

Durch Destillation der Pichurimbohnen mit reinem Wasser wird ein ätherisches Del erhalten, welches zugleich viel Pichurimstearopten enthält und deshalb schon bei mittlerer Temperatur erstarret; es ist schmutzig weiß, riecht schwach, schmeckt scharf, und bitter, und bräunt sich an der Luft; das daraus abgeschiedene Stearopten ist nach Bonastre weiß, glänzend, krystallinisch, fast geruchlos, von schwach aromatischem Geschmack, flüchtig und nicht in kaltem, aber leicht in heißem Alkohol und in Aether löslich. Werden hingegen die Pichurimbohnen mit schwefelsäurehaltigem Wasser der Destillation unterworfen, so geht ein stearoptenfreies Del über, welches blaßgelb und leichter als Wasser ist, dem Lorbeeröl und Sassafrasöl ähnlich riecht und sich leicht in Weingeist löst; es scheint demnach das Stearopten eine durch heißes Wasser nicht zersehbare Verbindung mit der Schwefelsäure einzugehen.

#### Oleum Pimentae, Nelkenpfefferöl.

Durch Destillation der Fruchtkapseln von Myrtus Pimenta mit Wasser darzustellen; es ist nach Bonastre fast farblos oder gelblich, schwerer als Wasser, von dem Nelkenöl ähnlichem Geruch und scharfem und brennendem Geschmack, wird von Salpetersäure anfangs roth und nach stattgefundenem Aufbrausen rothfarben gefärbt und geht mit den Salzbasen ganz wie das Nelkenöl Verbindungen ein, die jedoch noch nicht näher untersucht sind.

#### Oleum Pimpinellae, Pimpinellwurzelöl.

Aus der Wurzel von Pimpinella saxifraga erhielt Bley ein gold-

gelbes, dünnflüssiges, sehr flüchtiges, leichtes, unangenehm petersilienartig riechendes, bitter und kratzend schmeckendes und durch Salpetersäure roth und in eine braune Harzmasse verwandelt werdendes Del und aus der Wurzel von *Pimpinella magna* ein zähes, hellblaues, mit der Zeit grün werdendes Del, welches bitter und kratzend wie die Wurzel schmeckt und durch rauchende Salpetersäure in ein braunes, geruchloses und durch Schwefelsäure in ein ähnliches, aber noch riechendes Harz verwandelt wird.

**Oleum Populi, Pappelöl.**

Das durch Destillation der Knospen von *Populus nigra* mit Wasser darzustellende Del ist nach Pelletier farblos, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch und löst sich nicht in Wasser, nur schwierig in Alkohol, aber leicht in Aether.

**Oleum Rosmarinae, s. Bd. 1. S. 763.**

Das Rosmarinöl ist nach Kane  $C_{15}H_{25}O_2$ , entsprechend zusammengesetzt und läßt sich hiernach als ein Hydrat des Terpeninöles betrachten ( $= 9C_5H_9 + 2HO$ ) vergl. unten; beim freiwilligen Verdunsten oder in Berührung mit Kali bildet sich das Rosmarinstearopten, welches mit Proust mit dem gewöhnlichen Camphor identisch sein soll, aber in der neueren Zeit noch nicht wieder untersucht worden ist. Bei der Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure und Rosmarinöl erhält man nach Kane ein lauchartig, aromatisch, dem Nestölen ähnlich riechendes Del, das Rosmarin, welches im reinen Zustand ein spec. Gewicht von 0,867 hat, bei  $+173^\circ$  siedet und wie das Terpeninöl zusammengesetzt ist.

**Oleum Rosarum, s. Bd. 1. S. 731.**

Das dem Rosenöl beigemengte Rosenstearopten läßt sich entweder durch Abkühlung und Auspressen oder am besten dadurch abscheiden, daß man jenes in der dreifachen Menge Alkohol von 0,85 spec. Gewicht aufnimmt, wobei das Stearopten ungelöst bleibt und durch Auflösen in Aether und Fällen der ätherischen Lösung mit Weingeist gereinigt wird. Es bildet breite, durchsichtige, farblose Krystallblätter, hat bei gewöhnlicher Temperatur Wachsconsistenz, schmilzt bei  $+35^\circ$ , erstarrt bei  $+34^\circ$ , ist jedoch noch bei  $+25^\circ C.$  butterartig, siedet bei  $+280^\circ$  bis  $300^\circ C.$ , löst sich nur in 500 Theilen Alkohol von 0,806 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur, etwas mehr in absolutem Alkohol, aber sehr leicht in Aether und ätherischen Oelen und wird von concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe aufgenommen, von Salzsäure und Salpetersäure nur wenig verändert, von Essigsäure und auch etwas von Kalilauge gelöst und durch Säuren daraus gefällt, aber nicht von Ammoniak aufgenommen; es ist nach den Untersuchungen von Saussure, Blanchet und Sell, welche gleiche Resultate erhielten, wie das ölbildende Gas zusammengesetzt.

**Oleum Rutae, s. Bd. 1. S. 732.**

Das Rautenöl ist nicht, wie a. a. D. fälschlich angeführt ist, der Formel  $C_{23}H_{28}O_3$ , sondern der Formel  $C_{28}H_{38}O_3$  entsprechend zusammengesetzt und demnach als das Dryd eines Kohlenwasserstoffes zu betrachten.

**Oleum Salviae, s. Bd. 1. S. 833.**

Das Salbeiöl ist nach Kochleder ein Gemenge verschiedener Oele, welche als die Dryde eines der Formel  $C_6H_8$  entsprechenden Kohlenwasserstoffes betrachtet werden können; ein achtfähriges von im Herbst gesammelten Pflanzen bereitetes und in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrtes Del, welches sich allmählig kaum gefärbt hatte, wurde bei  $+135^\circ$  destillirt, das zuerst übergehende  $\frac{1}{2}$ , im Delbade über Chlorcalcium bei  $+128$  bis  $130^\circ C.$  rectificirt, wobei das erste  $\frac{1}{4}$  des Destillates farblos erhalten wurde, cam-

phorartig roch und der Formel  $C_{12}H_{10}O = 2C_6H_5 + O$  entsprechend zusammengesetzt war; eine andere Portion dieses alten Oeles wurde bei  $+130$  bis  $140^\circ C.$  bis auf  $\frac{1}{4}$  abdestillirt, das Destillat über Chlorcalcium bei  $+96$  bis  $105^\circ$  rectificirt und die letzten übergehenden Tropfen der Formel  $C_{18}H_{15}O_2 = 3C_6H_5 + 2O$  entsprechend zusammengesetzt gefunden; dieselbe Zusammensetzung hatten die ersten bei  $+150^\circ$  übergehenden Tropfen der zweiten Hälfte des Destillates eines bei  $160^\circ$  rectificirten zweijährigen Salbeioles, während ein eben solches zweijähriges Del bei Abdestillation zu  $\frac{1}{4}$  bei  $+130$  bis  $145^\circ C.$  und nachheriger Abdestillation des Rückstandes mit Wasser ein schwach gelb gefärbtes, nach Salbei riechendes Del gab, welches der ersten Formel entsprechend zusammengesetzt war; dasselbe zweijährige Del gab bei der Destillation über etwas Kalihydrat ohne Gasentwicklung anfangs ein der Formel  $C_{30}H_{25}O = 5C_6H_5 + O$  und später ein der Formel  $C_{60}H_{50}O_2 = 10C_6H_5 + 3O$  entsprechend zusammengesetztes Del und zuletzt unter Wasserstoffgasentwicklung ein brennend riechendes Del, welches der Formel  $C_{22}H_{20}O_2$  entsprechend zusammengesetzt war; achtjähriges Salbeiol mit großem Ueberschuß von Kalihydrat in Berührung gesetzt und dann destillirt, gab in dem Zeitpunkt, wo das Kalihydrat schmolz, unter Wasserstoffgasentwicklung ein farbloses, brennend riechendes Del, welches der Formel  $C_{22}H_{20}O$  entsprechend zusammengesetzt war. — Kochleder machte noch die Beobachtung, daß sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Salbeiol gewöhnlicher Camphor bilde; erhitzt man nämlich rauchende Salpetersäure bis zum Sieden und läßt tropfenweise Salbeiol hinzukommen, so löst sich dieses unter reichlicher Entwicklung von Kohlenäure und Stickstoffoxydgas zu einer rothgelben Flüssigkeit auf, welche nach dem Verdünnen mit dem vierfachen Volumen Wasser beim Erhitzen in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Destillirapparat eine weiße Materie in den kälteren Theilen absetzt, welche ganz wie Camphor zusammengesetzt ist; er bildet sich auch beim Vermischen des Salbeioles mit kalter concentrirter Salpetersäure, wobei eine starke Erhitzung und die Bildung eines rothen Harzes stattfindet; bei der nachherigen Destillation des Gemisches erhält man den Camphor mit einem Del verunreinigt und im Rückstand ein gelbrothes, brüchiges Harz.

#### Oleum Sagapeni, Sagapenöl.

Das durch Destillation des Sagapenharzes mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Brandes blaßgelb, dünnflüssig, leichter als Wasser und hat einen anfangs milden, dann erwärmend bitterlichen Geschmack und einen knoblauchartigen Geruch, den es an der Luft verliert, dabei dick wird und dann dem Terpenthin und Camphor ähnlich riecht; es löst sich leicht in Alkohol und Aether und wird von kalter Salpetersäure nicht verändert, von erhitzter aber unter Bildung von Oxalessäure dick und gelbroth und von concentrirter Schwefelsäure sogleich dunkelroth gefärbt.

#### Oleum Sambuci, Holunderblüthenöl.

Durch wiederholtes Cohobiren des Wassers über frische Holunderblüthen darzustellen, ist fest und krystallinisch, grünlich-weiß, hat einen bitterlich-brennenden, hintennach kühlenden Geschmack und ist neutral.

#### Oleum Sassafras, s. Bd. 1. S. 733.

Das Sassafrasöl scheidet beim längeren Aufbewahren eine große Menge Sassafrasstearopten ab, welcher durchsichtige, farblose, geschoben vierseitige oder unregelmäßige sechsseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung bildet, von 1,245, im geschmolzenen Zustand von 1,110 spec. Gewicht ist, schon bei der Wärme der Hand schmilzt und erst bei  $+7,5^\circ$  wieder zu

einer krystallinischen Masse erstarrt, durch längere Berührung mit der Luft wieder flüssig wird und dann auch bei  $-4^{\circ}$  noch nicht erstarrt, den Geruch und Geschmack des flüssigen Deles besitzt und sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, woraus es durch Wasser nicht niedergeschlagen wird; von concentrirter Schwefelsäure wird es zersezt, von concentrirter Salpetersäure zu einer rothen, blartigen Flüssigkeit gelöst, aus der sich bald ein zähes, braunes Harz abscheidet, und von Salzsäure, Essigsäure und Kalilauge selbst in der Wärme nicht aufgelöst.

**Oleum Serpentariae**, Schlangenzurzelöl.

Das ätherische Del der Wurzel von *Aristolochia Serpentaria* ist gelblich, von durchdringendem camphorartigen Geruch und Geschmack und reducirt Goldchlorid ohne Verlust seines Geruches.

**Oleum Serpillae**, s. Bd. 1. S. 734.

**Oleum Spicae**, s. Bd. 1. S. 727.

Das Spiköl, welches einen minder angenehmen Geruch als das Lavendelöl hat und von *Spica latifolia* gewonnen wird, enthält nach Proust ebenfalls viel Spikstearopten, welcher durch Auspressen und Sublimation zu reinigen und dann identisch mit dem gewöhnlichen Camphor ist.

**Oleum Spiraeae**, Spiräaöl.

Durch Destillation der Blüten von *Spiraea ulmaria* mit Wasser und wiederholtes Cohobiren des wässerigen Destillates über frische Blüten darzustellen, ist nach Vagenstecher nicht fertig gebildet, sondern entsteht erst durch die Einwirkung des Wassers. Das erhaltene Del ist ein Gemenge von zwei oder drei flüchtigen Stoffen; es scheidet bei mehrwöchentlichem Stehen bei  $-18$  bis  $20^{\circ}$  C. große, durchsichtige Krystalle einer Säure aus, welche bei gewöhnlicher Temperatur zerfließen, und enthält außerdem noch nach Ettling eine camphorartige, in weißen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende, bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibende Materie. Wird das rohe Spiräaöl mit Kalilauge behandelt, so verbindet sich der saure Körper mit dem Kali und es scheidet sich ein nicht saures Del ab, welches in der Kälte nur zum Theil gesteht, honigähnlich riecht, von Chlor bestig angegriffen wird und damit unter Salzsäureentwicklung eine grüne Verbindung bildet und der Formel  $C_2 H_3 O_4$  entsprechend zusammengesetzt ist. Löwig, welcher sich mit der Ermittlung der chemischen Verhältnisse des Spiräaöles beschäftigte, nannte den sauren Bestandtheil desselben, abgeleitet von einer eigenhümlichen Radikal, dem Spiroyl, welches in jenem mit Wasserstoff zu einer Wasserstoffsäure verbunden sei, Spiroylwasserstoffsäure, und fand diese der Formel  $C_{13} H_5 O_4$  oder  $C_{13} H_5 O_4 + H$  entsprechend zusammengesetzt, und beschrieb ihr Verhalten gegen die basischen Dryde, gegen Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure, wobei er verschiedene Verbindungen des Radikales mit Chlor, Brom und Jod, das Chlorspiroyl, Bromspiroyl und Jodspiroyl und durch die Einwirkung der Salpetersäure eine neue Säure, die Spiroylsäure oder Nitrospiroylsäure darstellte, welche neben den Elementen des Spiroyls die der Salpetersäure enthält. Dumas suchte jedoch bald darauf die Identität dieser sog. Spiroylverbindungen mit den Salicylverbindungen wahrscheinlich zu machen, was später von Piria und Ettling außer Zweifel gesetzt wurde, da ersterer die Bildung der sog. Spiroylwasserstoffsäure durch Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali aus Salicin und letzterer darthat, daß sowohl das Produkt dieser Einwirkung, welches nach der Salicyltheorie salicylige Säure oder Salicylwasserstoff (s. Salicin) genannt wurde, als auch der in dem gemischten Spiräaöl vorkommende saure Körper

ganz gleichartig und (im wasserfreien Zustand) der Formel  $C_{14}H_{10}O_2$  entsprechend zusammengesetzt seien. Wöhler gab später ein wohlfeileres Verfahren zur Erzeugung des Spiroylwasserstoffes oder der salicyligen Säure an, als das von Piria angegebene (s. Salicin) ist; man soll nämlich nach Ersterem sehr gesättigte Abkochungen salicinreicher Weidenrinden bis zur Extraktionssistenz verdunsten und 1 Theil dieses Extractes mit einem Gemische von 1 Theil saurem chromsaurem Kali,  $2\frac{1}{2}$  Theilen Schwefelsäure und 20 Theilen Wasser der Destillation unterwerfen, so lange noch Del mit dem Wasser übergeht, das ganze Destillat mit einem Alkali sättigen, vorsichtig eindampfen, den salzigen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destilliren, das ölige Destillat mit etwas Wasser waschen und über Chlorcalcium rectificiren.

#### Oleum Syringae, Lilacöl.

Wird nach Favrot auf die Weise dargestellt, daß man die frischen Blumenblätter von *Syringa vulgaris* mit Aether erschöpft, diesen möglichst durch Aufgießen auf frische Blumenblätter sättigt und dann der Ruhe überläßt, wo sich die gelbliche Flüssigkeit in zwei Schichten trennt, von denen die obere das ätherische Del enthält; sie wird einer vorsichtigen Destillation unterworfen und das Destillat durch Ausstellen an die Luft von dem mit übergegangenem Aether getrennt, wobei das Del als eine dickliche Masse hinterbleibt, die sich durch Filtriren in eine wachsähnliche Substanz und ein gelbes, flüssiges Del trennen läßt, welches mit der Zeit noch mehr von ersterer absetzt.

#### Oleum Tanaceti, s. Bd. 1. S. 735.

Das Rainfarnöl giebt nach Persoz bei der Behandlung mit Chromsäurelösung eine nicht unbedeutende Quantität Camphor, welcher ganz wie der gewöhnliche Camphor zusammengesetzt ist; Persoz konnte nicht entscheiden, ob dieser Camphor schon fertig gebildet in dem Oele enthalten oder ein Produkt der Oxydation durch Chromsäure sei.

#### Oleum Theae, Theeöl.

Wurde von Mulder aus dem hieran am reichsten Haysanthee dargestellt, daß er diesen mit Aether auszog, den ätherischen Auszug an der Luft größtentheils verdampfen ließ, den Rückstand mit etwas Wasser der Destillation unterwarf, durch Chlorcalcium das Wasser entfernte und durch Ausstellen an der Luft den Rückhalt von Aether verdunsten ließ; es ist citronengelb, leichter als Wasser, erstarrt leicht und hat den Geruch des Thees in so hohem Grade und ist so betäubend, daß es auf Menschen und Thiere als Gift wirken würde, besitzt aber in Verbindung mit Gerbstoff harn- und schweißtreibende Wirkungen.

#### Oleum Thujae, Lebensbaumöl.

Das ätherische Del von *Thuja occidentalis* ist gelblichgrün, riecht dem Rainfarn ähnlich, schmeckt camphorartig und wird gegen Würmer angewendet. — Nach Schweizer ist es im frischen Zustand vollkommen farblos, wird aber bald gelblich, hat den eigenthümlichen Geruch und einen scharfen Geschmack, ist leichter als Wasser, löst sich nur wenig darin, aber leicht in Alkohol und Aether und enthält im durch Chlorcalcium entwässerten Zustande zufolge zweier mit verschiedenen Oelen angestellten Untersuchungen 77,99 und 77,25 Kohlenstoff, 10,73 und 11,11 Wasserstoff, 11,28 und 11,64 Sauerstoff; es ist aber ein Gemenge verschiedener Oele, denn Schweizer fand in dem



bei 193°, bei 195 bis 197° und bei 197 bis 206° C., überdestillirenden Oele

71,00 "	70,55 "	" "	76,13 Kohlenstoff
10,61 "	10,76 "	" "	10,67 Wasserstoff
18,39 "	18,69 "	" "	13,20 Sauerstoff

woraus sich aus den beiden ersteren Analysen die Formel  $C_{10}H_8O_2$  und aus der letzten die Formel  $C_8H_8O$  berechnen läßt. Durch Kalihydrat wird das Lebensbaumöl augenblicklich schwarzbraun gefärbt und bei der Destillation wird ein Theil desselben verharzt, während ein anderer Theil überdestillirt, dessen Menge sich durch wiederholte Rectification über Kalihydrat immer mehr vermindert; ein fünfmal über Kalihydrat rectificirtes Del war der Formel  $C_{10}H_8O_2$  entsprechend zusammengesetzt; der in der alkalischen Lauge sich abscheidende harzige Klumpen löst sich leicht in Wasser, und aus dieser Lösung scheiden Säuren ein rothbraunes, leicht schmelzbares, in Weingeist lösliches und hieraus zum Theil durch eine reine weingeistige Bleizuckerlösung, zum anderen Theil aber nur unter gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak fällbares Harz aus, während aus der von dem harzigen Klumpen getrennten alkalischen Flüssigkeit Säuren eine geringe Menge eines Oeles scheiden, welches mit dem Carvacrol identisch ist. — Jod wird vom Lebensbaumöl in bedeutender Menge aufgenommen und beim Erhitzen findet eine sehr lebhaft Reaction statt, wobei nach Entfernung des Feuers die Flüssigkeit fortfließet und neben einer geringen Menge Jodwasserstoffsäure ein Del überdestillirt, welches nach wiederholter Behandlung mit Jod und endlicher Rectification über gebrannten Kalk und zuletzt über Kalium einen Kohlenwasserstoff, das Thujon giebt, welches farblos ist, bei + 165 bis 175° C. siedet, und einen dem Terpenthinöl ähnlichen Geruch und einen scharfen Geschmack besitzt; seine Zusammensetzung konnte wegen Mangel an Material nicht ermittelt werden. Wird nach dem Uebergehen dieses Kohlenwasserstoffes das jodhaltige Gemische weiter erhitzt, so geht ein dunkelgefärbtes Del über, bis zuletzt Joddämpfe erscheinen; dieses Del löst sich zum größeren Theil in Kalilauge, während ein geringerer Theil ungelöst bleibt, der nach mehrmaliger Rectification über Aetzkalk ein eigenthümliches, dickflüssiges, gelbes, schwach riechendes, milde schmeckendes, mit stark ruhender Flamme brennbares Del giebt, welches leichter als Wasser ist und ebenfalls ein dem Colophon sehr ähnlicher Kohlenwasserstoff zu sein scheint. Die alkalische Lösung des wahren Oeles giebt nach der Zersetzung durch eine Säure und mehrmalige Rectification des abgeschiedenen Oeles über Aetzkalk eine nicht unbedeutende Menge Carvacrol. Die bei der Destillation des jodhaltigen Delgemisches zurückbleibende schwarzbraune Masse besteht aus einem dunkelrothbraunen, sauren, leicht in Aether, schwierig in Weingeist löslichen jodfreien Harz und einem kohlenartigen, in Alkohol und Aether unlöslichen Körper. — Durch Phosphorsäure wird das Lebensbaumöl selbst bei der Destillation wenig verändert, durch Schwefelsäure sogleich verharzt und durch Kalium unter Drydation desselben, aber ohne Entwicklung von Wasserstoffgas, in eine harzige Masse verwandelt.

Oleum Thymi, s. Bd. 1. S. 737.

Oleum Tiliae, Lindenblüthenöl.

Wird nach Winkler auf die Weise erhalten, daß man starkes Lindenblüthenwasser mit Kochsalz schwängert, dann mit Aether schüttelt und die sich abscheidende ätherische Schicht an der Luft verdampfen läßt;

es ist farblos, dünnflüssig, leicht destillirbar, löst Jod ohne Erhitzung und ist wenig zur Ausnahme des atmosphärischen Sauerstoffgases geneigt.

Oleum Valerianae, s. B. 1. S. 737.

Ueber die durch Drydation des Baldrianöles entstehende Baldriansäure ist schon a. a. D. und in diesem Band unter der Abtheilung „Pflanzensäure“ das Nöthige angegeben. Ganz neuerdings hat sich Gerhardt mit der Untersuchung des Baldrianöles beschäftigt. Nach diesem ist das Baldrianöl im frisch bereiteten Zustand durchsichtig, von nicht unangenehmem Geruch und neutral, besteht der Hauptsache nach aus zwei ätherischen Oelen und enthält noch drei andere Stoffe, die jedoch nur Nebenbestandtheile sind und nach dem Alter des Oeles und den Umständen, denen es ausgesetzt war, variiren; erst durch das Alter wird es dick, übelriechend und sauer und enthält dann eine camphorartige Substanz, welche durch Einwirkung von Feuchtigkeit auf das eine Oel entsteht und die verschiedenen Siedepunkte des Oeles bedingt. Die beiden Hauptbestandtheile des Baldrianöles nennt er Borneen und Valerol, ersteres wegen seiner Eigenschaft, unter gewissen Umständen in Borneocamphor überzugehen.

Man erhält das Borneen, wenn man die ersten Portionen des fractionirt-rectificirten Baldrianöles in einer Retorte mit Vorlage auf schmelzendes Kalihydrat tröpfeln läßt, wobei ein vollkommen farbloses Oel übergeht, welches gewöhnlich sehr veränderliche Mengen einer camphorartigen Substanz gelöst erhält, die durch oft wiederholte Rectifikationen und jedesmaliges Auffammeln der ersten Portionen des Destillates entfernt werden kann. Das Borneen ist dann ganz farblos, leichter als Wasser, siedet bei  $+ 160^{\circ} \text{C.}$  constant, ist vollkommen flüchtig, hat einen terpenthinölartigen, aber angenehmen Geruch, bildet mit Chlorwasserstoffgas eine krystallisirbare Verbindung, wird durch überschüssiges Brom unter gelber Färbung weniger flüssig und erleidet durch schmelzendes Kali keine Veränderung; wird es aber mit einer Kalilösung, und besonders mit einer geistigen, längere Zeit in Berührung gesetzt und nachher das Gemische der Destillation unterworfen, so tritt eine camphorartige Substanz auf, die alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des von Pelouze untersuchten Borneocamphors hat; sie ist dieselbe Substanz, welche sich zuweilen in dem Oele fertig gebildet vorfindet und entsteht dadurch, daß das Borneen, welches der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  oder dem Terpenthinöl, Citronenöl u. s. w. entsprechend zusammengesetzt ist, unter den angegebenen Umständen die Elemente von 2 Aequiv. Wasser aufnimmt. Bringt man hingegen das Borneen mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so tritt eine sehr heftige Reaction und Entwicklung von Salpetergas ein und die Flüssigkeit giebt beim nachherigen Sättigen mit kohlensaurem Natron und der Erhitzung in einem Destillirapparat eine reichliche Menge Camphor, welcher aber wie der Laurineencamphor, d. h. der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$  entsprechend zusammengesetzt und daher als ein Drydationsprodukt des Borneens zu betrachten ist. Auch Ettling hatte schon früher die Bildung des Camphors aus dem Baldrianöl beobachtet und fast gleichzeitig mit Gerhardt stellte Kochleder denselben auf dieselbe Weise sowohl aus dem rohen Oel, als auch aus dem durch Kalihydrat von der Baldriansäure gereinigten Baldrianöl Camphor dar, welcher wie der Laurineencamphor zusammengesetzt war.

Die frühere Angabe Gerhards, daß das Borneen sich direct an der Luft oxydirt und in Camphor verwandelt, widerrief derselbe später selbst, da das Vorhandensein des Camphors in demselben durch die nicht gehörige Reinigung bedingt sei, gehörig davon befreites Borneen aber später keine Spur dieser Substanz enthält.

Um den zweiten Bestandtheil des Baldriansöles, das Valerol zu isoliren, muß man die letzten Produkte der Destillation von jenem einige Zeit bei 200° erhalten und dann in Eis abkühlen lassen, wo sie gerinnen, wenn sie ganz rein von Borneen sind; zwei oder drei Rectificationen sind hinreichend, um es von Camphor und Baldriansäure zu befreien, da diese mit den ersten Portionen des Destillates fortgerissen werden; wird die Destillation rasch oder in einem Strome von Kohlensäuregas unternommen, so hinterbleibt kein harziger Rückstand, der sich sonst immer zeigt. Das Valerol bildet einige Grade unter 0° farblose und durchsichtige Prismen, welche sich bis zu + 20° und darüber halten, dann aber undurchsichtig werden und schmelzen; es ist leichter als Wasser, hat keinen Baldriangeruch, sondern einen schwachen heuartigen Geruch, ist neutral, wird aber an der Luft durch Bildung von Baldriansäure sauer und nimmt dabei den widrigen, die Baldriansäure charakterisirenden Geruch an, wird dick und verharzt sich zum Theil; es löst sich wenig in Wasser, sehr leicht aber in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen; in Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe und wird daraus durch Wasser nur zum Theil abgeschieden, während ein anderer Theil mit der Schwefelsäure zu einer eigenthümlichen, mit Bleioryd ein lösliches Salz gebenden Säure verbunden bleibt; kalte Salpetersäure wirkt fast gar nicht auf das Valerol, beim gelinden Erwärmen bildet sich aber unter Stickstoffgasentwicklung ein gelbes Harz, welches leichter als Wasser ist; durch überschüssiges Brom wird das Valerol unter dunkelgrün-bräunlicher Färbung pechartig ver dickt. Das Valerol absorbirt viel Ammoniakgas, ohne damit eine krystallinische Verbindung zu bilden; durch siedende Kalilauge wird es nicht merklich angegriffen, durch schmelzendes Kali aber unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Baldriansäure verwandelt. Das Valerol ist der Formel  $C_{12}H_{10}O_2$  entsprechend zusammengesetzt; bei der Einwirkung des Kali's nimmt das Valerol die Elemente von 5 Aequiv. Wasser auf und giebt dagegen 6 Aequiv. Wasserstoff und die Elemente von 2 Aequiv. Kohlensäure ab, um in Baldriansäure überzugehen. Ein weiteres über Borneen und daraus entstehendes Borneol siehe im Artikel Camphor.

Oleum Zedoariae und Zingiberis, f. Bd. 1. S. 738.

### c) Schwefelhaltige ätherische Oele.

#### Oleum Allii, Knoblauchöl.

Das durch Destillation der Zwiebel von *Allium sativum* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist sehr flüchtiger Natur und geht deshalb im Anfang der Destillation über, ist schwerer als Wasser, hat einen durchdringenden, dem Senföl und Meerrettig ähnlichen Geruch und Geschmack, erregt auf die Haut gebracht starken Schmerz, löst sich leicht in Alkohol und soll nur frisch gefälltes Eisenorydul, aber nicht Bismuthoryd oder Bleioryd schwarz färben; es entwickelt beim Verbrennen schwefelige Säure. Ein ganz ähnliches Del erhält man durch Destillation der Zwiebeln von *Allium Cepa*.

**Oleum Armoraciae, Meerrettigöl.**

Das durch Destillation der frischen Wurzeln von *Cochlearia Armoracia* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist schwerer als Wasser, hellgelb, hat einen äußerst starken Geruch und scharfen, beißenden Geschmack, löst sich nur wenig in Wasser, theilt aber diesem den Geruch und Geschmack und die Eigenschaft mit, auf Blei- und Silbersalze zerlegend zu wirken und als Schwefelmetalle niederzuschlagen, löst sich leicht in Alkohol und verwandelt sich beim längeren Aufbewahren gänzlich in eine nadelförmig krystallisirende, silberglänzende Substanz, welche noch den Geruch und Geschmack des Deles besitzt, in der Wärme schmilzt und vollständig flüchtig ist, sich aber weniger leicht in Alkohol auflöst. In der neuesten Zeit hat sich *Hubatka* mit der Untersuchung des Meerrettigöles beschäftigt; dieser giebt an, daß das rectificirte Del wasserklar oder höchstens schwach gelblich ist, mit der Zeit aber etwas dunkler wird, von 1,01 spec. Gewicht ist, wie Senföl riecht und sich zur Haut wie dieses verhält, sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, von Chlorgas unter Bildung von Salzsäure und Chlorschwefel in eine dicke, dunkle, bei 100° schmelzende Substanz und durch concentrirte Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas in ein schwefelgelbes poröses Harz verwandelt, durch Schwefelsäure unter Entwicklung schwefeliger Säure zerlegt, bei der Digestion mit frisch gefälltem Bleioxyd unter Abscheidung von Schwefelblei ein dem Sinapolin ähnlicher Körper und durch Ammoniak eine krystallinische, weiße, geruchlose, bitter schmeckende, in der Wärme schmelzbare, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Verbindung gebildet wird, welche bei der Behandlung mit Bleioxydhydrat und Quecksilberoxyd einen sinnaminartigen Körper giebt und in ihrer Lösung durch Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd weiß und voluminös gefällt wird. Das Meerrettigöl ist wie das Senföl, nämlich der Formel  $C_8H_{12}NS_2$  entsprechend und Ammoniakverbindung aus gleichen Aequiv. Del und Ammoniak zusammengesetzt.

**Oleum Asae foetidae, Asandöl.**

Das durch Destillation des stinkenden Asands mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach *Stenhouse* gelblich, von 0,942 spec. Gewicht und mildem, später scharfem Geschmack, wird an der Luft harzig und sein Siedpunkt steigt bei der Rectification von + 163° auf 188° C.; sein Schwefelgehalt kann ihm durch Kali nicht vollständig entzogen werden; es fällt die Silber-, Blei- und Quecksilberoxydsalze schwarz, erwärmt sich mit Quecksilberoxyd und verwandelt dieses in eine grünlichgelbe Masse, bildet mit Quecksilberchlorid einen weißen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, in Salpetersäure löslichen, bei der Behandlung mit Kali Quecksilberoxydul gebenden Niederschlag, löst ruhig Jod, wird von Schwefelsäure geröthet und verkohlt und von Salpetersäure verharzt, und verbindet sich nicht mit Ammoniak. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff, die Elemente variiren aber nach dem Siedpunkt und die verschiedenen Oele scheinen Dryde eines aus Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Körpers zu sein.

**Oleum Cochleariae, Löffelkrautöl.**

Das durch Destillation des frischen Krautes von *Cochlearia officinalis* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist gelb, schwerer als Wasser, sehr leicht zu verflüchtigen, hat einen flüchtigen, durchdringenden

schon von Weitem zum Thränen reizenden Geruch und einen scharfen Geschmack, löst sich in Weingeist, ist mit diesem zu verflüchtigen und wird als Spiritus Cochleariae in der Medicin angewendet.

**Oleum Cumuli Lupuli, Hopfenöl.**

Das durch Destillation der weiblichen Blüten des Hopfens oder des Hopfenstaubes mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Payen und Chevallier dünnflüssig, wenig gefärbt, sehr flüchtig, hat einen betäubenden Hopfengeruch und scharfen Geschmack, ist von 0,910 spec. Gewicht, löst sich ziemlich in Wasser und schwärzt metallisches Silber.

**Oleum Lepidii, Pfefferkrautöl.**

Bei der Destillation der frischen Blätter von *Lepidium latifolium* mit Wasser erhält man nach Steudel ein im Wasser nieder sinkendes Del und ein milchiges, stark riechendes und scharf schmeckendes Wasser, welches sowohl an der Luft, wie durch Kohle und Chlor seinen Geruch verliert, Silbersalze allmählig schwarz fällt und selbst metallisches Silber mit der Zeit schwärzt.

**Oleum Sinapis, s. Bd. 1. S. 734.**

Das Senföl ist nach Bussy und Robiquet in mehrere Oele zu scheiden; wird es nämlich mehrere Stunden lang für sich einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, so geht eine geringe Menge eines sehr flüssigen, farblosen, schwach ätherartig riechenden Oeles über, welches sich nicht mit Wasser mischen läßt, demselben aber einen süßlichen Geschmack ertheilt. Wird das Del auf freiem Feuer erhitzt, so beginnt es bei + 110° zu kochen, welcher Siedepunkt nach und nach bis + 155° C. steigt, wo er sich nicht mehr merklich verändert und ein farbloses Del von 1,015 spec. Gewicht überdestillirt, während der zuerst abdestillirende Theil für sich erhitzt schon bei + 90° zu kochen beginnt und bis + 130° C. ein stark gefärbtes Del von 0,986 spec. Gewicht und zwischen 130 bis 155° C. ein farbloses Del von 1,009 spec. Gewicht übergeht. Das bei Einwirkung der Salpetersäure auf das Senföl sich bildende Harz nennt Löwig Nitrosinapylharz; es löst sich nicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether, aber leicht in Kalilauge und wird daraus durch Säuren in gelben Flocken niedergeschlagen; die durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure daraus neben Dralsäure und Schwefelsäure sich bildende neue Säure ist nach Löwig nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, trocknet zu einer rothen Masse ein, giebt mit Blei- und Silbersalzen gelbe Niederschläge, entwickelt bei der Berührung mit concentrirter Kalilauge Ammoniak und wird durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Dralsäure verwandelt. Ueber die bei der Behandlung des Senföles mit Ammoniak oder frisch gefälltem Bleioryd sich bildenden Stoffe vergl. man unter den organischen Salzbasen Thiosinamin, Sinamin und Sinapolin. — Die chemische Constitution des Senföles ist anders, als wir sie Bd. 1. S. 735 nach Dumas und Peligot angegeben haben; es ist nämlich nach Liebig der Formel  $C_8 H_8 NS_2$  entsprechend zusammengesetzt.

Das Senföl ist, wie wir schon im ersten Band S. 561 u. 735 angegeben haben, in dem schwarzen Senffamen nicht fertig gebildet, sondern wird erst durch die Einwirkung von Wasser gebildet, wofür schon Glaser's Versuche sprechen und Planché wies zuerst nach, daß bei der Destillation scharfer Pflanzenstoffe aus der Familie der Cruciferen und Alliaceen Schwefel in

irgend einer Gestalt entwickelt werde; Henry und Garot wollten später in den Samen des schwarzen und weißen Senfes, der *Turritis glabra*, in der Wurzel des Meerrettigs und Rettigs, in den Blättern des Kohlkopfs und des Raps, aber nicht in dem Samen des Löffelkrautes und der Brunnenkresse eine eigenthümliche Säure gefunden haben, die sie Schwefelsensäure nannten; sie sollte angeblich in Wurzeln krystallisiren, in der Hitze nur theilweise flüchtig sein, sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, basische Körper vollständig neutralisiren, Eisenoxydsalze selbst bei großer Verdünnung roth färben und sowohl durch Kochen mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung, als auch durch Schwefelsäure unter Bildung schwefeliger Säure und durch Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure und Entwicklung von Blausäuregeruch zerlegt werden. Hornemann, welcher die Versuche Henry's und Garot's wiederholte, konnte keine Säure von den angegebenen Eigenschaften erhalten, glaubte jedoch in dem schwarzen Senfsamen neben dem ätherischen Del Schwefelcyanwasserstoff aufgefunden zu haben, und auch Pelouze suchte darzuthun, daß der schwefelhaltige Körper dieses Samens eine Schwefelcyanverbindung sei. Henry und Garot, welche hierauf ihre Untersuchungen über diesen Gegenstand wieder aufnahmen, widerriefen dabei die Existenz ihrer Schwefelsensäure, künneten aber auch das Vorhandensein einer Schwefelcyanverbindung in dem Senfsamen und behauptete dagegen, daß die beiderseitigen Täuschungen durch die Gegenwart einer neutralen schwefelhaltigen Substanz bedingt worden seien; diese Substanz, welche sie Sulphosinapisin nannten und auf die Weise erhielten, daß sie den von Del befreiten und gestoßenen Senfsamen mit Wasser auskochten, die helle Abkochung eindampften, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszogen und den Auszug nach der Abdestillation des Weingeistes der Krystallisation überließen, ist weiß und voluminös, krystallisirt aus der wässerigen und geistigen Lösung in warzig gruppirten Nadeln, hat einen bitteren Geschmack, ist völlig neutral und nicht flüchtig, giebt bei der trocknen Destillation Kohlenensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und ein stinkendes Harz und bei der Destillation mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Wasser ein auf Eisen- und Kupfersalze wie Schwefelblausäure reagirendes Destillat, löst sich in Salpetersäure unter Gasentwicklung und Bildung von Schwefelsäure mit rother Farbe, wird von Chlor unter Schwefelsäurebildung und Entwicklung von Blausäuregeruch zerlegt, von Salzsäure grün gefärbt und Blausäure entwickelt, von Alkalien mit gelber, später mit grüner Farbe und unter Bildung von ätherischem Senföl und eines Schwefelcyanmetalls gelöst, von Säuren jedoch unverändert wieder abgeschieden, und selbst von Pflanzenalkalien gelb gefärbt, fällt Kupfersalze, Quecksilbersalze und salpetersaures Silberoxyd weiß, färbt Eisenoxydsalze roth und ist der Formel  $C_{22}H_{22}NS_2O$ , nahe entsprechend zusammengesetzt. Später beschäftigten sich Robiquet und Boutron-Charlard, so wie auch Fauré mit der Untersuchung des Senfsamens und der Ermittlung der Verhältnisse, unter welchen das flüchtige Senföl gebildet wird, aus deren Beobachtungen hervorgeht, daß sich dasselbe erst bei der Destillation des Samens mit Wasser bilde, indem aus demselben durch Behandeln mit Aether oder beim Auspressen nur mildes Del erhalten werde, daß ferner bei unmittelbarer Erhitzung des Samens mit Wasser wenig oder gar kein Del erhalten werde, sondern

eine Digestion bei mittlerer Temperatur vorangehen müsse, und daß nach vorheriger Erhitzung des Samens oder Behandlung desselben mit starkem Alkohol, verdünnten Mineralsäuren, concentrirten Pflanzensäuren, Alkalien und Metallsalzen ebenfalls bei der nachherigen Destillation mit Wasser kein ätherisches Del erhalten werde, daß aber nach vorhergegangener Digestion mit Wasser die genannten Substanzen keinen störenden Einfluß auf das Auftreten des ätherischen Deles bei der Destillation ausüben. Aus diesen Thatsachen mußte die Ansicht hervorgehen, daß die Gegenwart eines eiweißartigen Körpers die Bedingung der Bildung des ätherischen Deles sei, welcher durch die angegebenen Agentien coagulirt werde, woraus dann die Nichtentstehung des Deles nach der Einwirkung der genannten Stoffe erklärlich; Henry und Garot glaubten, daß ihr Sulphosinapisin für die Entstehung des Senföles wesentlich sei, wogegen aber Boutron-Charlard und Robiquet einwandten, daß der Rückstand der Destillation noch Sulphosinapisin enthalte und gerade der schwarze Senfsamen weit weniger davon enthalte, als der weiße Senfsamen, welcher trotz der Gegenwart eiweißartigen Körpers bei der Digestion und nachherigen Destillation mit Wasser kein ätherisches Del giebt; übrigens berichtigten die beiden Letzteren die Angaben der beiden Ersteren über das Sulphosinapisin noch dahin, daß nur solches, welches durch Wasser und Aether aus dem Senfsamen gezogen worden wäre, Eisenorydsalze röthe und bei der Behandlung mit Alkalien ätherisches Senföl entwickle, während aus dem Senfsamen unmittelbar durch Alkohol ausgezogenes Sulphosinapisin in seiner grünlichgelben Lösung kaum auf Eisenorydsalze wirke und bei der Behandlung mit Alkalien kein ätherisches Senföl entwickle, aber auch anders, nämlich der Formel  $C_8 H_8 NS_2 O_4$  nahe entsprechend zusammengesetzt sei. Endlich that Simon noch dar, daß man bei Behandlung des schwarzen Senfsamens mit Alkohol von 94%, Verdampfen des geistigen Auszuges, wiederholtes Behandeln des Rückstandes mit Aether, Abdestilliren des Auszuges, wiederholtes Waschen des Rückstandes mit kleinen Mengen Aether, um Zucker, Del und Harz zu entfernen, Lösen des Rückstandes in Alkohol von 90%, Entfärben der Lösung mit thierischer Kohle und Stehenlassen des Filtrates eine schuppig-krySTALLINISCHE Substanz erhält, die nach dem Reinigen durch Auflösen in Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol in blendendweißen Krystallschuppen krystallisirt, in Alkohol, Aether und Oelen, aber nicht in Säuren und Alkalien löslich ist, auch nicht durch letztere gelb gefärbt wird, in ihrer Zusammensetzung ganz frei von Schwefel ist und bei der Einwirkung des schwefelhaltigen Emulsins des Senfsamens, aber keines anderen Emulsins in der Wärme ätherisches Senföl giebt; Simon nannte diese Substanz *Sinapisin*, durch welche zwar ein neuer Bildungsprozeß des ätherischen Deles beobachtet, dieser aber noch nicht hinreichend erklärt wurde. Erst durch die späteren Untersuchungen Bussy's sind die Stoffe bekannt geworden, die zur Bildung des ätherischen Senföles erforderlich sind; der schwarze und der weiße Senfsamen enthält nämlich nach diesem einen dem Emulsin sehr ähnlichen Stoff, den er *Myrosyn* nennt und auf die Weise abzuscheiden lehrt, daß man den weißen Senf mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auszieht, die abfiltrirte Flüssigkeit bei einer + 40° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Syrupconsistenz verdunstet und mit Alkohol vermischt, wobei das Myrosyn niedergeschlagen wird; man löst es nach dem Abwaschen mit Alkohol in

Wasser und verdunstet die wässerige Lösung in gelinder Wärme zur Trockene. Aus dem schwarzen Sessamen läßt sich das Myrosyn nicht darstellen, indem es hier mit einem andern Körper vorkommt, der bei Gegenwart von Wasser die Umsetzung der Elemente beider Stoffe bedingt und flüchtiges Sessöl giebt. — Das Myrosyn ist in seinen äußeren Eigenschaften dem Emulsin sehr ähnlich und giebt mit Wasser eine schleimige durchsichtige Lösung, welche schon beim Erwärmen bis zu  $+ 60^{\circ}$  und durch Säuren und Alkohol coagulirt wird. In dem schwarzen Sessamen fand Buffy neben nicht abscheidbarem Myrosyn das Kalisalz einer Säure, welche er Myronsäure nennt; er zieht das Kalisalz auf die Weise aus, daß er das scharf ausgepreßte Mehl des schwarzen Sessamens mit Alkohol von  $85^{\circ}$  erschöpft und auspreßt und dann mit Wasser behandelt; der wässerige Auszug wird eingedampft und mit Weingeist behandelt, wodurch schleimige Substanzen abgeschieden und beim Verdampfen des Filtrates Krystalle von myronsaurem Kali erhalten werden, das man durch Waschen mit schwachem Weingeist reinigt; es bildet durchsichtige, luftbeständige, kühlend bitter schmeckende Krystalle, verliert bei  $+ 100^{\circ}$  kein Wasser, löst sich in Wasser, aber nicht in starkem Weingeist, wird in seiner Lösung durch Erd- und Metallsalze nicht verändert, durch Platinchlorid und Weinsäure aber gefällt, und in höherer Temperatur mit Rücklassung von schwefelsaurem Kali zersetzt; wird die Lösung des myronsauren Kalis mit Weinsäure oder die des myronsauren Barytes mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man die Myronsäure in Auflösung, welche beim Verdunsten eine syrupartige, nicht krystallisirbare Masse bildet, nicht flüchtig ist und sich in Wasser und Alkohol, aber schwierig in Aether löst; die Lösung zersetzt sich durch anhaltendes Kochen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas; in Salpetersäure löst sie sich auf, und erst in der Wärme bildet sich unter Entwicklung rother Dämpfe Schwefelsäure. Sie bildet mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Kalk, Bleioryd und Silberoryd in Wasser lösliche Salze, die bei der Berührung mit Myrosyn und Wasser ätherisches Sessöl geben. Das Myrosyn bedingt demnach die Bildung des ätherischen Sessöls aus der Myronsäure, deren Zusammensetzung aber noch nicht bekannt ist, so wie auch die Nebenprodukte, die vielleicht den bei der Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin entstehenden (s. Bittermandelöl) analog sind; daß aber das Myrosyn in dem weißen und schwarzen Sessamen ein und dasselbe ist, zeigt das Verhalten des Gemisches von schwarzem Sessamen und Wasser, welches durch Wärme oder Alkohol zum Gerinnen gebracht worden ist und dann keine Spur von ätherischem Sessöl giebt, dieses aber sogleich auftritt, wenn das Gemische mit Myrosyn aus weißem Sessamen in Berührung gesetzt wird. Die Angabe Henry's und Garot's, welche ihr Sulphosinapisin auf die von Buffy für die Darstellung des myronsauren Kali angegebene Methode dargestellt hatten, daß es in weißem und schwarzem Sessöl enthalten sei, ist eine falsche, da dann aus beiden Samenarten ätherisches Sessöl gebildet werden müßte, indem ihr Sulphosinapisin aus dem schwarzen Sessöl mit dem myronsauren Kali ein und dasselbe ist, und sie nur den Alkaligehalt übersehen haben. In dem weißen Sessöl erzeugt sich trotz seines Gehaltes an Myrosyn bei der Digestion mit Wasser kein flüchtiges Sessöl, sondern eine eigenthümliche scharfe Substanz, deren Bildung aber, wie die des Sessöles, aus dem schwarzen Sessöl, durch



Erhitzung oder Vermischen mit Alkohol verhindert wird. Für den praktischen Pharmaceuten und Mediciner ist diese merkwürdige Bildung des flüchtigen Senföles aus dem schwarzen Senf und der eigenthümlichen Schärfe des weißen Senfes von großem Interesse, indem es einerseits zeigt, daß bei der Darstellung des Senföles eine vorherige Digestion des schwarzen Senfes mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unbedingt nothwendig ist, anderseits aber bei der Bereitung der als Rubefaciens dienenden Sinapismen aus weißem Senf kein heißes, sondern nur ein wenig laues Wasser angewendet werden darf.

#### d. Blausäurehaltige ätherische Oele.

Oleum Amygdalarum amararum, s. Bd. 1. S. 715—715.

Das ätherische Bittermandelöl, so wie auch die dasselbe begleitende Blausäure sind, wie bereits a. a. O. angegeben worden, kein Odukt, sondern ein Produkt der Destillation der bitteren Mandeln, wie bereits von Boutron-Charlard und Robiquet dargethan worden ist, nach welchen Chemikern eine von ihnen in den bitteren Mandeln entdeckte Substanz, die sie Amygdalin benannten, die wahrscheinliche Ursache der Entstehung des Bittermandelöles und der es begleitenden Blausäure sei; später beschäftigten sich Liebig und Wöhler, so wie auch Winkler mit der Untersuchung dieses Gegenstandes und ermittelten, daß das Amygdalin wirklich das Bedingniß zur Entstehung des ätherischen, blausäurehaltigen Bittermandelöles sei, indem es bei der Einwirkung des ebenfalls in den Mandeln enthaltenen Emulsins und von Wasser gebildet werde, hier aber ebenfalls, wie bei der Bildung des flüchtigen Senföles, ein Coaguliren des Emulsins durch Wärme, Alkohol, Säuren u. s. w. die Entstehung des Bittermandelöles verhindere. Es ist für den pharmaceutischen Chemiker von großer Wichtigkeit, die chemischen Verhältnisse dieser beiden Stoffe zu kennen, da sie die Bedingnisse zur Entstehung eines so wichtigen Heilmittels geben und einer derselben, das Amygdalin, schon für sich als Heilmittel von der Pharmac. badens. aufgenommen worden ist.

Das Amygdalin, Amygdalinum, wurde, wie schon erwähnt, von Boutron-Charlard und Robiquet in den bitteren Mandeln entdeckt, in welchen es nach Winkler aber nicht präexistirt, sondern erst beim Trocknen gebildet wird; auch ist es nach Lætkerem in den Beeren des Kirschlorbeers enthalten. Die beiden französischen Chemiker stellten es auf die Weise dar, daß sie die durch kaltes Pressen vom fetten Del befreiten, wiederum gestoßenen bitteren Mandeln mit 95procentigem Alkohol auskochten, wobei das Amygdalin nebst etwas Zucker und Gummi gelöst wird, die von fetten Oele befreiete und filtrirte Flüssigkeit der Abkühlung überließen, wobei sich ein Theil des Amygdalins ausscheidet, und die von den Krystallen abgetrennte Flüssigkeit verdunsteten und durch Aether den Rest von Amygdalin ausfällten; durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol wurde das Amygdalin gereinigt. Liebig und Wöhler, welche anfangs dieselbe Methode befolgten, fanden jedoch, daß der Zucker auf diese Weise nicht ganz entfernt werden könnte und änderten das Verfahren dahin ab, daß sie den geistigen Auszug bis zur Syrupconsistenz verdunsteten, dann den Rückstand in Wasser aufnahmen, die Lösung durch Ferment in Gährung versetzten, nach beendigter Gährung filtrirten, die Flüssigkeit durch Verdunsten concentrirten, aus dem Evaporat durch Alkohol

das Amygdalin ausfällen, dasselbe auspressen und durch Umkrystallisiren reinigen oder es sogleich aus der eingedampften, filtrirten Gährungsflüssigkeit durch Kochen mit Alkohol ausziehen. — Schon Widemann und Denck fanden, daß man sich zur Ausziehung des Amygdalins eines schwächeren Weingeistes bedienen könne, und Winkler schreibt später in dieser Beziehung vor, die fein zerstoßene und gesiebte Mandelkleie mit dem 5- bis 6fachen Gewicht 85procentigem Weingeist auszukochen, die Flüssigkeit heiß zu coliren, den Rückstand auszupressen und nachher nach dem Befeuhten mit heißem Weingeist nochmals auszupressen, die vereinigten und abgekühlten Auszüge zu filtriren, dann bis zum halben Gewicht der in Arbeit genommenen Mandeln abzudestilliren, die übrige Flüssigkeit durch Filtriren von dem aufschwimmenden Del zu befreien, das Filtrat im Wasserbad bis zur Syrupconsistenz zu verdunsten, den Rückstand an einen kühlen Ort zu stellen, die nach 2 oder 3 Tagen erhaltene feste Masse durch Uebergießen mit 80procentigem Weingeist und Umrühren vom Zucker zu befreien, das ungelöste Amygdalin auf einem Filter mehrere Male mit Weingeist abzuwaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Alkohol zu reinigen.

Das Amygdalin bildet beim Krystallisiren aus der bei  $+ 40^{\circ}$  gesättigten wässerigen Auflösung große, seidenartig glänzende, durchsichtige Prismen, welche etwas über 10,5% oder 6 Aequiv. Krystallwasser enthalten, wovon sie über concentrirter Schwefelsäure 2 Aequiv. verlieren, aus der heiß bereiteten Lösung in 80procentigem Weingeist aber in Schüppchen, welche nur 4 Aequiv. Wasser enthalten und aus der heiß bereiteten Lösung in absolutem Alkohol beim Erkalten in seidenglänzenden Schuppen oder kurzen Nadeln, welche etwas Alkohol zurückhalten, der sich aber durch Erwärmen entfernen läßt; es ist sonst luftbeständig, indem es an warmer Luft nur Krystallwasser verliert, hat keinen Geruch und einen schwach bittermandelartigen Geschmack, und löst sich leicht und in großer Menge in Wasser, fast gar nicht in kaltem, wasserfreiem Alkohol, etwas mehr in kochendem Alkohol und Weingeist, aber gar nicht in Aether. In höherer Temperatur zerfällt es unter Aufblähen und Entwicklung des Geruches nach Weißdornblüthe mit Hinterlassung einer voluminösen Kohle; durch trockenes Chlorgas wird es nicht verändert, durch feuchtes aber zerfällt, indem es aufschwillt und ein weißes, nicht in Wasser und Alkohol lösliches, noch nicht näher untersuchtes Pulver giebt; durch Berührung mit Emulsin und Wasser zerfällt es in Bittermandelöl oder Benzoylwasserstoff u. s. w. (s. unten bei Emulsin); von Schwefelsäure wird es aufgelöst und verkohlt; bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Ammoniak, Benzoylwasserstoff, Benzoylsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, bei der Behandlung mit übermangansaurem Kali unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat in Ammoniak, welches entweicht, und in Benzoylsäure, welche sich mit dem Kali verbindet. Das Amygdalin ist in wasserfreiem Zustande der Formel  $C_{40}H_{22}NO_{22}$  entsprechend zusammengesetzt und zerfällt sich beim längeren Kochen mit Barytwasser unter Abscheidung von 1 Aequiv. Ammoniak mit Ausnahme der Elemente von 2 Aequiv. Wasser in eine von Liebig und Wöhler entdeckte Säure, die Amygdalinsäure, welche man aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abscheidet; sie bildet eine farblose, durchsichtige, nicht krystallinische Masse, welche an feuchter Luft zerfließt, hat einen

angenehm sauren Geschmack, löst sich nicht in Alkohol und Aether, bildet mit allen basischen Oxyden lösliche Salze, nur mit Bleioxyd ein basisches unlösliches Salz, zerfällt bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure, Ameisensäure und Benzoylwasserstoff und ist in wasserfreiem Zustand der Formel  $C_{10}H_{26}O_2$  entsprechend zusammengesetzt.

Das Emulsin, früher von J. W. Döbereiner als Amygdalin beschrieben, ist der eiweißartige Körper der bitteren und süßen Mandeln und nicht mit dem Pflanzeneiweiß zu verwechseln, welches man früher auch Emulsin benannte, weshalb der von Robiquet für das Mandelemulsin vorgeschlagene Name Synaptas vorzuziehen wäre. Wöhler und Liebig bedienten sich bei ihren Versuchen eines Emulsins, welches sie auf die Weise darstellten, daß sie einer Emulsion von süßen Mandeln durch Aether alles fette Del entzogen, die klare dickliche Flüssigkeit mit Alkohol vermischten, den entstehenden Niederschlag mit Weingeist auswuschen und über Schwefelsäure trockneten, wobei er zu einer durchscheinenden, hornartigen Masse eintrocknete, die jedoch nach Liebig's Angabe noch vegetabilisches Eiweiß eingemengt enthält; eine gleiche Methode befolgten Richardson und R. D. Thomson. Rein soll man nach Robiquet das Synaptas oder Emulsin auf die Weise erhalten, daß man die süßen Mandeln vorläufig durch Pressen möglichst von allem Del befreit, dann wiederum gepulvert mit dem doppelten Gewicht Wasser anrührt und nach zweistündiger Digestion einem steigenden Druck in einer Presse unterwirft, die erhaltene Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat so lange mit Essigsäure vermischt, als noch ein dicker weißer Niederschlag von sog. Pflanzeneiweiß entsteht, die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung des Gummis mit Weizuckerlösung fällt, die von Gummi befreite Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei trennt, die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, welche nun noch neben Synaptas freie Essigsäure und Zucker enthält, mit Alkohol vermischt, wodurch ersteres niedergeschlagen wird, den Niederschlag mit Alkohol abwäscht und im luftleeren Raum über Schwefelsäure trocknet. Das so dargestellte Emulsin stellt nach dem Trocknen eine gelblich-weiße, hornartige, undurchsichtige, harte, poröse und brüchige Masse dar, welche sich leicht in Wasser löst; die helle wässrige Lösung erleidet sehr bald eine Zersetzung, indem sich unter Entwicklung eines fauligen Geruches ein weißer Niederschlag abscheidet, und wird im frischen Zustand durch Jodtinctur ohne Fällung intensiv roth gefärbt. Die Zusammensetzung des Emulsins ist noch unbekannt, da die von Richardson und Thomson bekannt gemachten Analysen mit einem nach ihrer Methode gewonnenen Emulsin angestellt waren, weswegen auch die von diesen Chemikern gemachte Beobachtung, daß sich beim Kochen des Emulsins mit Barytwasser unter Entwicklung von Ammoniak eine eigenthümliche Säure bilde, die sie Emulsinsäure nennen, noch genauerer Untersuchungen bedarf, um ihre Bildung unzweifelhaft zu machen.

Die merkwürdigste Eigenschaft des Emulsins ist die, daß es unter Mithilfe von Wasser das Amygdalin in seinen Elementen umwandelt; bringt man nämlich 10 Theile in 100 Theilen Wasser gelöstes Amygdalin mit einer Mandelemulsion oder einer Auflösung von 1 Theil Emulsin in 10 Theilen Wasser in Berührung, so geht augenblicklich und schon bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur eine Veränderung des

Gemisches vor sich; es wird im reflectirten Lichte schwach opalisirend, ohne seine Klarheit zu verlieren, und entwickelt den Geruch des Bittermandelöles; bei nachfolgender Destillation geht mit den Wasserdämpfen Blausäure mit ätherischem Bittermandelöl über und es hinterbleibt eine Flüssigkeit, welche durch das in der Wärme coagulirte Emulsin trübe erscheint und nach dem Filtriren und Verdampfen eine süße Masse hinterläßt, welche krystallisirbaren Zucker enthält und nach der Zerstörung des Zuckers durch die Gährung eine nicht flüchtige Säure hinterläßt. Die Menge des Zuckers ist aber größer, als das Amygdalin seinen Bestandtheilen nach enthalten kann (das Amygdalin läßt sich nämlich als eine Verbindung von 1 Aequiv. Blausäure =  $C_2NH$ , 2 Aequiv. Benzoylwasserstoff =  $2C_{14}H_6O_2$ , 1 Aequiv. Zucker =  $C_6H_{12}O_6$ , 2 Aequiv. Ameisensäure =  $2C_2HO_2$  und 7 Aequiv. Wasser =  $7HO$ , in summa  $C_{40}H_{26}NO_{22}$ , betrachten), weshalb an seiner Bildung zum Theil die Elemente des Emulsins thätig sein müssen. — Die vollständige Zerfetzung des Amygdalins ist abhängig von der Menge des Wassers, in welchem es und das Emulsin gelöst ist; ist die Menge derselben geringer, als zur Lösung des sich bildenden Benzoylwasserstoffes erforderlich ist, so bleibt eine entsprechende Menge Amygdalin unzerfetzt und wird das Emulsin durch Wärme, Alkohol u. s. w. coagulirt, so wird gar kein Amygdalin zerfetzt. Wir haben bereits bei der Bereitung des Bittermandelwassers angeführt, in welcher Weise verfahren werden muß, um die größte Menge Benzoylwasserstoff und Blausäure überzuführen; aus dem hier Angeführten erklärt sich nun die Reihe der Erscheinungen, die man schon lange beobachtet hatte. In den bitteren Mandeln sind nämlich das Amygdalin, das Emulsin und das fette Del in einer Weise enthalten, in welcher sie nicht auf einander wirken können; wird nun das Del aus den Mandeln durch Pressen getrennt und die Kleie mit siedendem Weingeist übergossen, so wird nicht allein durch die Thätigkeit der Wärme, sondern auch durch den Weingeist selbst das Emulsin coagulirt und dieses zur Einwirkung auf das Amygdalin unthätig gemacht, welches nun ohne Verlust ausgezogen werden kann; eben so wird das Emulsin coagulirt und unthätig gemacht, wenn man die Bittermandelkleie mit siedendem Wasser in Berührung bringt, und bei der nachfolgenden Destillation keine Spur oder nur wenig ätherisches Del erhalten; wird hingegen die Kleie mit kaltem Wasser und in der hinreichenden Menge, auf 1 Theil wenigstens 20 Theile Wasser, in Berührung gesetzt, so tritt die beschriebene Zerfetzung augenblicklich ein und beendigt sich bei der nachfolgenden 24stündigen Digestion.

Nach Robiquet soll sich auch aus der Amygdalinalösung durch Ferment und Zucker, so wie auch durch Diastase Blausäure bilden und die zuckerhaltigen Mutterlaugen von der Darstellung des Amygdalins nach seiner Methode bei bestimmter Abwesenheit von Emulsin allmählig den Geruch nach bitteren Mandeln entwickeln.

Das flüchtige Produkt der Einwirkung des Emulsins auf in Wasser gelöstes Amygdalin ist, wie schon einige Male erwähnt worden, das blausäurehaltige Bittermandelöl, welches der Hauptsache nach aus einem flüchtigen, bereits im ersten Bande nach seiner Gewinnung und seinen Eigenschaften beschriebene Del besteht, das man als die Wasserstoffverbindung eines eigenthümlichen Radikals, des Benzoyls (=  $C_{14}H_6O_2$ ) betrachtet und deshalb Benzoylwasserstoff genannt hat; es bildet sich auch bei der

Einwirkung verdünnter Salpetersäure oder von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure auf Amygdalin und Amygdalinsäure; dasselbe verbindet sich sehr leicht mit Sauerstoff und geht dann, so wie durch die Einwirkung der freien ägenden Alkalien, in Benzoesäure über, die im wasserfreien Zustand als ein Dryd des Benzoyls betrachtet wird und deshalb Benzoylsäure genannt worden ist; der Benzoylwasserstoff nimmt bei dieser Umänderung 2 Aequiv. Sauerstoff auf und bildet die krystallisirte Benzoylsäure  $= C_{12}H_8O_2 + HO$ , weshalb man die wasserfreie Säure als Benzoylwasserstoff betrachten kann, in welchem 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aequiv. Sauerstoff vertreten ist. Wird hingegen nach Fremy der Benzoylwasserstoff bei Abschluß des Sauerstoffgases mit Alkalien sehr gelinde erhitzt oder längere Zeit stehen gelassen, so bildet sich zwar ebenfalls ein benzoylsaures Salz, aber zugleich ein flüchtiges, öltartiges, wasserstoffreicheres Produkt.

Bereits im ersten Band ist angedeutet, daß der Benzoylwasserstoff mannichfaltige Verbindungen und Umänderungen bilden kann, die hier ausführlicher beschrieben werden müssen. Leitet man durch wasserfreien Benzoylwasserstoff so lange trockenes Chlorgas, als sich noch Salzsäure entwickelt, und erhitzt dann die gelber gewordene Flüssigkeit so lange, bis alles Chlor ausgetrieben worden ist, so erhält man nach Wöhler und Liebig eine aus gleichen Aequivalenten Chlor und Benzoyl bestehende Verbindung, das Benzoylchlorid, welches schon im unreinen Zustande von Robiquet beobachtet worden war; es bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,106 spec. Gewicht, hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, die Augen angreifenden Geruch, ist in Dampfform entzündlich und brennt mit rufsender grünesäumter Flamme, läßt sich über wasserfreiem Kalk und Baryt ohne Zersetzung abdestilliren, löst Schwefel und Phosphor ohne Veränderung, läßt sich mit Aether und Schwefelalkohol ohne Veränderung mischen und wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes Wasser schneller in Salzsäure und Benzoesäure, durch Weingeist in benzoësaures Aethyloryd und Salzsäure, durch wässrige Alkalien in benzoësaures Alkali und Chloralkalimetall, durch Phosphorchlorid unter starker Erhitzung in Phosphorchlorid und einen farblosen, öligen, nicht näher untersuchten, vielleicht der Formel  $C_{12}H_8Cl_2O_2$  entsprechend zusammengesetzten Körper und durch Ammoniakgas in Salmiak und Benzamid (s. unten) zerlegt. — Das in seiner Zusammensetzung dem Benzoylchlorid entsprechende Benzoylbromid wird wie jenes dargestellt und bildet blättrige, farblose Krystalle, welche sich an der Luft bräunlich färben, wird durch Alkalien und Wasser wie das Benzoylchlorid zerlegt, nur daß sich hier Bromwasserstoffsäure oder Bromalkalimetalle bilden, und löst sich in Aether, aber auch in Alkohol ohne Zersetzung. — Wird das Benzoylchlorid mit Jodkalium der Destillation unterworfen, so erhält man das Benzoyljodid, welches im reinen Zustand farblose, blättrige, leicht schmelzbare Blätter bildet, an der Luft braun wird und sich gegen Alkalien und Wasser wie die beiden vorhergehenden Verbindungen verhält. — Unterwirft man Chlorbenzoyl mit Schwefelblei der Destillation, so erhält man das Benzoylsulfid, welches anfangs ein gelbes Del darstellt, bald aber zu einer krystallinischen Masse erstarrt, mit leuchtender, rufsender Flamme und unter Entwicklung schwefeliger Säure brennbar ist, einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch hat, sich ohne Veränderung in Alkohol und Aether löst und von kochendem Wasser nicht merklich verändert, von Kalilauge aber in Schwefelkalium und Benzoe-

säure verwandelt wird. — Destillirt man das Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber, so erhält man das Benzoylcyamid, welches im reinen Zustand ein farbloses Del bildet, einen starken, zimtähnlichen, die Augen heftig reizenden Geruch und einen beißenden, süßlichen, hintennach blausäureartigen Geschmack hat und leicht entzündlich ist. — Diese Verbindungen des Benzoyls mit den Salzzeugern sind sämmtlich von Liebig und Wöhler entdeckt worden und geben bei der Behandlung mit trockenem Ammoniakgas unter Bildung von Chlorammonium, Bromammonium, Jodammonium, oder Cyanammonium, das ebenfalls von Liebig und Wöhler entdeckte Benzamid, welches sich auch bildet, wenn Hippursäure mit Bleihyperoxyd in Wechselwirkung gesetzt wird. Man stellt dasselbe nach Liebig und Wöhler auf die Weise dar, daß man Benzoylchlorid mit wasserfreiem Ammoniak sättigt, die entstandene weiße Masse zerreibt, durch kaltes Wasser den vorhandenen Salmiak entfernt und das ungelöste Benzamid in kochendem Wasser löst, aus welchem es beim Erkalten krystallisirt; oder nach Fehling kocht man in Wasser gelöste Hippursäure mit Bleihyperoxyd, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt; es bildet sich hierbei hippursäures Bleiorxyd und Benzamid, die gelöst bleiben; man setzt dann so viel Schwefelsäure zu, daß das hippursäure Salz eben zerlegt wird, und kocht die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Bleihyperoxyd, welche Zerlegung durch Schwefelsäure und Erhitzung mit Bleiorxyd so oft wiederholt wird, bis alle Hippursäure in Benzamid verwandelt ist; beim Verdampfen der bleifreien Flüssigkeit krystallisirt das Benzamid aus. Es krystallisirt in geraden rhombischen Prismen oder vierseitigen perlmutterglänzenden Blättchen und bildet beim Abkühlen seiner gesättigten wässerigen Lösung eine weiße, aus feinen Krystallen bestehende Masse; es ist farblos, durchsichtig, schmilzt bei  $+ 115^{\circ} \text{C.}$  zu einer farblosen Flüssigkeit, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersezt in brennbaren Dämpfen, löst sich wenig in kaltem, leicht und ohne Zerlegung in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether und ist der Formel  $\text{C}_{14} \text{H}_9 \text{NO}_2 = \text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_2 + \text{H}_2 \text{N}$  entsprechend zusammengesetzt, also eine Verbindung des Benzoyls mit Amid. Durch wässerige Alkalien und Säuren wird das Benzamid in Ammoniak und Benzoesäure zerlegt, und beim Erwärmen mit wasserfreiem Baryt entsteht unter heftiger Einwirkung und Wärmeentwicklung eine feste, zusammengebackene Masse, welche benzoesäuren Baryt enthält, und zugleich entwickelt sich Ammoniak mit einem farblosen öligen Körper, der zum größten Theil aus Benzol besteht. Als eine Verbindung des Benzamides mit Fumarsäure oder Equisetsäure kann die Hippursäure (s. den Artikel unter den animalischen Säuren) betrachtet werden, da diese der Formel  $\text{C}_{14} \text{H}_9 \text{NO}_2$  oder  $\text{C}_{14} \text{H}_7 \text{NO}_2$  (Benzamid)  $+ \text{C}_4 \text{HO}_2$  (Equisetsäure oder Fumarsäure) entsprechend zusammengesetzt ist. Wird der Benzoylwasserstoff nach Laurent mit dem 20fachen Volumen Aegammoniakflüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von  $+ 40$  bis  $50^{\circ} \text{C.}$  in Berührung gelassen, so bildet sich eine krystallinische Masse, die nach dem Auswaschen mit kaltem Aether, lösen in kaltem Weingeist und Verdampfen an der Luft, einen Körper in fester krystallinischer Form giebt; er krystallisirt in farblosen, regelmäßigen Octaedern oder rhombischen Prismen, schmilzt bei  $+ 110^{\circ} \text{C.}$ , ist nicht flüchtig, brennt mit ruhender Flamme, ist geruch- und geschmacklos, verändert sich schon beim längeren Aufbewahren, löst sich nicht in

Wasser, leicht in Alkohol, schwierig in Aether, zerfällt beim Erhitzen seiner weingeistigen Lösung in Ammoniak und Bittermandelöl, mit Salzsäure gelinde erwärmt in Benzoylwasserstoff und Salmiak, und wird kaum von Kalihydrat angegriffen; er ist der Formel  $C_{12}H_{15}N_2$  entsprechend zusammengesetzt und seine Bildung läßt sich dadurch erklären, daß 3 Aequiv. Benzoylwasserstoff bei der Berührung mit 3 Aequiv. Ammoniak dieses aufnehmen und dagegen 6 Aequiv. Wasser, mithin allen Sauerstoff abgeben; Laurent nennt deshalb diesen Körper Hydrobenzamid, welches sich auch bildet, wenn rohes Bittermandelöl mit Ammoniakflüssigkeit in Berührung gesetzt wird, wobei sich aber noch drei andere Körper bilden, welche mit dem Hydrobenzamid zusammen eine gelbliche, harzähnliche Masse darstellen; kocht man diese Masse in Aether, so löst sich nebst dem Hydrobenzamid ein diesem gleichartig zusammengesetzter Körper, das Benzhydramid, und ein dritter Körper; das Hydrobenzamid zerfällt beim fortgesetzten Sieden vollständig in Ammoniak und Benzoylwasserstoff, das Benzhydramid krystallisirt aber beim Erkalten der Flüssigkeit mit dem dritten Körper heraus und wird von diesem durch Behandlung mit kochendem Alkohol, welcher ihn ungelöst läßt, getrennt und das beim Erkalten sich auscheidende Benzhydramid durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; es bildet rechteckige oder sechsseitige Säulen, schmilzt beim Erhitzen zu einer durchsichtigen, beim Erkalten nicht krystallinisch werdenden Masse, wird in höherer Temperatur mit Rücklassung von Kohle zersetzt und erleidet durch kochende Salzsäure keine Veränderung. Der in Aether unlösliche Theil der gelblichen Harzmasse ist ein Gemenge zweier Körper, welche Laurent Azobenzoyl und Nitrobenzoyl nennt; ersteres zieht man durch Kochen mit der 100fachen Menge Alkohol aus, bei dessen Erkalten es sich als ein feines, weißes krystallinisches Pulver ausscheidet, welches in der Wärme unter Rücklassung von Kohle zersetzt wird und der Formel  $C_{12}H_{15}N_2$  entsprechend zusammengesetzt ist, also 3 Aequiv. Wasserstoff weniger enthält, als das Hydrobenzamid; der in kochendem Alkohol unlösliche Theil ist das Nitrobenzoyl, welches ein weißes, krystallinisches, geschmackloses Pulver darstellt, sich sehr schwierig in Weingeist löst, in hoher Temperatur zersetzt und durch Alkalien in einen anderen krystallinischen Körper verwandelt wird und der Formel  $C_{14}H_9N$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Einen anderen, in seiner Zusammensetzung dem Azobenzoyl sich anschließenden Körper beobachtete Laurent, als er durch Dampfdestillation per descensum dargestelltes Bittermandelöl mit Ammoniak behandelte, wo er eine braune, zähe Masse erhielt, die durch Alkohol und Aether von allem Löslichen befreit, einen weißen, pulverförmigen, nicht krystallinischen Körper hinterließ, der durch Wärme zersetzt wurde; er nannte ihn Azobenzoid und fand ihn der Formel  $C_{14}H_{13}N_2$  entsprechend zusammengesetzt.

Ein diesen Amidien sich anschließender Körper ist das Benzimid oder Bibenzamid, welches nach Laurent unter gewissen Umständen oder immer ein Bestandtheil des Bittermandelöles ist und auf die Weise erhalten werden soll, daß man das Bittermandelöl so lange kocht, bis der Siedepunkt auf  $+ 200^{\circ} C.$  gestiegen ist, worauf man unterbricht und den Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei das Benzimid ausgeschieden wird; es bildet weiße, flockige, ungemein leichte, perlmutterartig glänzende

Nadeln und Lamellen, ist geruchlos, schmilzt und erstarrt bei  $+ 167^{\circ} \text{C.}$ , ist leicht entzündlich und mit rother, rufender Flamme brennbar, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether, mehr in Holzgeist und wird mit Zersetzung von Salpetersäure, Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und letztere dadurch dunkelindig-blau, bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber smaragdgrün gefärbt; es ist der Formel  $\text{C}_{28} \text{H}_{11} \text{NO}_2$  entsprechend zusammengesetzt, wonach es nach Liebig als saures wasserfreies benzoësaures Ammoniak, dem 2 Aequiv. Wasser entzogen worden sind, betrachtet werden kann.

Wird der blausäurehaltige Benzoylwasserstoff oder das gewöhnliche Bittermandelöl in Wasser gelöst mit Salzsäure bei gelinder Wärme verdunstet, so zerfällt die Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure, welche letztere in dem Entstehungsmoment mit dem vorhandenen Benzoylwasserstoff sich zu einem eigenthümlichen sauren Körper verbindet, welcher von Winkler, dem Entdecker, Mandelsäure genannt worden ist; sie wird von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak durch Lösen in Aether getrennt und durch Verdampfen der ätherischen Lösung krystallisirt erhalten; ist sie farbig, so wird sie in ihrer wässerigen Lösung durch thierische Kohle gereinigt. Die Mandelsäure bildet ein undeutlich krystallinisches, körniges, weißes Pulver oder eine schuppig krystallinische Masse, schmilzt in der Wärme unter Wasserverlust zu einer öartigen Flüssigkeit, die sich in höherer Temperatur unter Verbreitung eines weißdornartigen Geruches und mit Rücklassung einer voluminösen Kohle zersetzt, hat einen schwachen Mandelgeruch und einen stark sauren Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, zerlegt in der Wärme die kohlen-sauren, essig-sauren und benzoë-sauren Salze und wird in der wässerigen Lösung beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure und bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Chlor in Kohlen-säure und Benzoylwasserstoff verwandelt; sie ist der Formel  $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{O}_2$  entsprechend zusammengesetzt und kann als ameisen-saurer Benzoylwasserstoff ( $= \text{C}_{11} \text{H}_2 \text{O}_2 + \text{C}_2 \text{HO}_2$ ) betrachtet werden; ihr Kalz- und Natronsalz ist leicht löslich und schwer krystallisirbar, das Barytsalz bildet kleine, harte, durchsichtige Prismen und das durch Zersetzung des salpetersauren Silberoxydes mit mandelsaurem Ammoniak erhaltene mandelsaure Silberoxyd stellt eine weiße, schwere, körnig krystallinische, in heißem Wasser lösliche und daraus in wasserfreien feinen Blättchen krystallisirende Verbindung dar.

Während der reine Benzoylwasserstoff bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas Benzoylchlorid bildet, wird das blausäurehaltige Bittermandelöl durch Behandlung mit feuchtem Chlorgas in eine der Mandelsäure ähnlich zusammengesetzte Substanz, nämlich in benzoë-sauren Benzoylwasserstoff verwandelt, welcher von Boutron-Charlard und Robiquet entdeckt und auch von Laurent bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf die dreifache Menge Kirschlorbeeröl erhalten worden ist; man sättigt das Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas und läßt die Mischung ruhig stehen, wo sie sich nach einiger Zeit in einen ziemlich festen krystallinischen Brei verwandelt, welcher mit kaltem Aether ausgewaschen wird, wobei der benzoë-saure Benzoylwasserstoff als ein blendendweißes, krystallinisches Pulver hinterbleibt; er löst sich nicht in Wasser, nur wenig in Aether, leicht in Alkohol und krystallisirt hieraus in kurzen, dünnen, durchsichtigen, sehr glänzenden, vierseitigen Prismen, löst sich auch in mit Aetzkali gesättigtem Alkohol zu einer farblosen Flüssig-



feil, aus welcher nach einiger Zeit benzoësaures Kali krystallisirt, und ist der Formel  $C_{12}H_{10}O_2$  entsprechend zusammengesetzt, wonach er als eine Verbindung von 2 Aequiv. Benzoylwasserstoff =  $2 C_{11}H_8O_2$  mit einem Aequiv. krystallisirter Benzoësäure =  $C_{11}H_8O_4$  betrachtet werden kann. Laurent stellte später diesen Körper, welchen er Benzoësäurehydrür nennt, auch durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Bittermandelöl dar, indem er das Gemenge nach 24stündiger Ruhe mit einem verdünnten Gemische von Aether und Ammoniak behandelte, wobei sich drei Schichten bildeten, von denen die untere dicke fast nur aus Schwefel, die mittlere aus einer Lösung von Salmiak und die obere aus einer Lösung von Del und Benzoësäurehydrür in Aether bestand.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf gewöhnliches, d. h. blausäurehaltiges Bittermandelöl, aber nicht auf reinen Benzoylwasserstoff, entsteht das von *Boutron-Charlard* und *Robiquet* entdeckte Benzoin und wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des reinen Benzoylwasserstoffes aus Bittermandelöl bei der Destillation mit Kalkhydrat und Eisenchlorür erhalten, indem man nach dem Uebergang des Benzoylwasserstoffes den Rückstand durch Behandlung mit Salzsäure von Eisen und Kalk befreit und das zurückbleibende Benzoin durch Auflösen in Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle reinigt. Oder man sättigt Kalk- oder Barytwasser in der Wärme mit rohem Bittermandelöl und läßt die Mischung in einer verschlossenen Flasche mehrere Stunden lang in siedendem Wasser stehen, wo sich in jener feine, schneeflockenähnliche Krystalle ansammeln, die man nach dem Abkühlen durch Auflösen in Alkohol reinigt. Das Benzoin bildet klare, farblose, stark glänzende Prismen, schmilzt bei  $+ 120^\circ C.$ , ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, leicht entzündlich und mit ruhender Flamme brennbar, hat weder Geruch noch Geschmack und löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol; von Schwefelsäure wird es mit veilchenblauer Farbe aufgelöst und die Lösung in der Hitze erst braun, dann grün und zuletzt, unter Entwicklung schwefeliger Säure, schwarz gefärbt; in wässerigen Alkalien ist es nicht löslich, wird aber beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Entwicklung von Wasserstoffgas in benzoësaures Kali verwandelt; beim Durchleiten seines Dampfes durch eine glühende Glasröhre wird das Benzoin in Benzoylwasserstoff verwandelt, mit dem es ganz gleich zusammengesetzt ist. Leitet man über schmelzendes Benzoin so lange Chlorgas, als sich noch Salzsäure entwickelt, so bildet sich nach *Laurent* eine krystallinische Masse, die beim Lösen in heißem Alkohol nach dem Erkalten große, schwefelgelbe, durchscheinende, regelmäßige, sechsseitige, dem rhomboidalen Systeme zugehörnde Prismen darstellt, welche hart sind, zwischen den Zähnen knirschen, bei  $+ 90$  bis  $92^\circ C.$  schmelzen, in höherer Temperatur unzersezt flüchtig sind, an der Luft erhitzt mit rother Flamme verbrennen, geruch- und geschmacklos sind, sich nicht in Wasser lösen, von concentrirter Schwefelsäure gelöst und daraus wieder durch Wasser gefällt werden, sich in kochender, wässriger Kalklauge weder lösen noch verändern und wie das hypothetische Radikal des Benzoylwasserstoffes oder der Benzoësäure, also der Formel  $C_{11}H_8O_2$  entsprechend zusammengesetzt sind; *Laurent* hielt diesen Körper wirklich für Benzoyl; da er sich aber nicht mit Chlor verbindet und auch gegen Kali ein eigenthümliches Verhalten zeigt, so kann er nicht als dieses betrachtet werden, und wurde deshalb Benzil benannt. — Wird Benzoin oder das eben

beschriebene Benzil mit einer gesättigten Auflösung von Natriumkali in Alkohol in Berührung gebracht, so werden beide Substanzen mit veilchenblauer Farbe aufgelöst; kocht man dann die Flüssigkeit, so verschwindet die Farbe, und setzt man neue Mengen geistiger Kalilösung zu, so kommt sie wieder zum Vorschein; fährt man hiermit so lange fort, bis die im Kochen entfärbte Flüssigkeit durch geistige Kalilösung nicht mehr blau gefärbt wird, so ist in der Flüssigkeit das Kalisalz einer neuen Säure, die zwar schon von Laurent beobachtet, aber erst von Liebig mit Bestimmtheit nachgewiesen und Benzilsäure genannt wurde, enthalten, welche auf die Weise isolirt wird, daß man die Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt, kochendheiß von einer etwas harzigen Materie abfiltrirt, dem Filtrat einen großen Ueberschuß von Salpetersäure zusetzt und erkalten läßt, wobei die Benzilsäure in durchsichtigen, farblosen, glänzenden, rhomboëdrischen Krystallen anschießt; sie schmilzt bei  $+ 120^{\circ} \text{C.}$ , ist nicht flüchtig, giebt in höherer Temperatur Benzoesäure und entwickelt unter Rücklassung von Kohle einen veilchenblauen Dampf, löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und färbt, mit kalter concentrirter Schwefelsäure in Berührung gesetzt, diese lebhaft carminroth; sie ist im wasserfreien Zustand der Formel  $\text{C}_{10} \text{H}_8 \text{O}_2$  entsprechend zusammengesetzt. — Wird das Benzoin gelinde mit wässrigem Ammoniak erwärmt, so bildet sich Hydrobenzoinamid oder Benzoinamid, welches ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver darstellt, ohne Zersetzung flüchtig und ganz so wie das Hydrobenzoinamid zusammengesetzt ist.

Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sich nach Mitscherlich das Bittermandelöl unter Entwicklung schwefeliger Säure zu einer Säure, welche er Bittermandelölschwefelsäure nennt und die mit Baryt, Magnesia und Zinkoxyd lösliche, nicht krystallisirbare Salze bildet.

Der Benzoylwasserstoff geht, wie bereits oben erwähnt, durch Einwirkung von Alkalien, Sauerstoffgas u. s. w. in Benzoesäure oder, nach der Benzoyltheorie, in Benzoylsäure über, die als officinelles Heilmittel bereits in einer früheren Abtheilung dieses Abschnittes beschrieben worden ist. Ihre Entstehung aus dem Benzoylwasserstoff, so wie überhaupt ihr inniger Zusammenhang mit den Benzoylverbindungen, indem sie als das saure Dryd des Benzoyls betrachtet wird, bestimmt uns, hier noch einige interessante Thatsachen über dieselbe nachzutragen. Wird ein Theil krystallisirte Benzoesäure mit 3 Theilen Kalkhydrat aufs Innigste vermischt der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man einen öligen Körper, der durch neue Destillation mit Wasser oder über Kalkhydrat und gebranntem Kalk rein erhalten und von Mitscherlich, der ihn auf diese Weise darstellte, Benzin oder Benzol genannt worden ist; Faraday hatte ihn jedoch schon als Zersetzungsprodukt der Destillation organischer Körper früher aufgefunden. Das Benzin stellt eine klare, farblose Flüssigkeit dar, siedet bei  $+ 85^{\circ} \text{C.}$  und destillirt unverändert über, hat im flüssigen Zustand ein spec. Gewicht von 0,85, im gasförmigen Zustand bei  $15^{\circ}$  von 2,738, erstarrt bei  $0^{\circ}$  zu einer krystallinischen Masse, welche erst bei  $+ 7^{\circ} \text{C.}$  wieder flüssig wird, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, wirkt nicht auf Kalium, wird nicht durch die Hydrate der Säuren verändert und ist der Formel  $\text{C}_6 \text{H}_6$  entsprechend zusammengesetzt, sein Aequivalent muß aber wahrscheinlich durch  $\text{C}_{12} \text{H}_{12}$  ausgedrückt werden, wo man dann seine Bildung aus der krystallisirten Benzoesäure ( $= \text{C}_{12} \text{H}_8 \text{O}_4$ ) dadurch

erklären kann, daß der Kalk in der hohen Temperatur dieser die Elemente von 2 Aequivalenten Kohlensäure entzogen hat. Wird das Benzin im Sonnenlicht der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, so bildet sich nach Mitscherlich und Peligot eine krystallinische Masse von Chlorbenzin oder Chlorbenzol; dieses stellt im gereinigten Zustand einen farblosen, krystallisirbaren Körper dar, welcher bei  $+ 132^{\circ}$  C. schmilzt, bei  $+ 288^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung siedet, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst und der Formel  $C_{12}H_6Cl_6$  entsprechend zusammengesetzt ist; wird das Chlorbenzin zu wiederholten Malen rectificirt, so giebt es die Elemente von 3 Aequiv. Chlorwasserstoff ab und verwandelt sich in Chlorbenzid, welches auch sogleich erhalten wird, wenn man Chlorbenzin mit Kalkhydrat destillirt und eine farblose, ölarartige, bei  $+ 210^{\circ}$  siedende Flüssigkeit von 1,457 spec. Gewicht darstellt. Gegen Brom verhält sich das Benzin wie gegen Chlor und bildet damit ein festes Brombenzin oder Brombenzol, welches durch Destillation unter Bromwasserstoffsäureentwicklung Brombenzid giebt. — Bringt man Benzin mit wasserfreier Schwefelsäure zusammen, so vereinigen sie sich ohne merkbare Zeichen einer Zersetzung zu einer zähen Flüssigkeit, welche sich in wenig Wasser löst, aber bei Zusatz von mehr Wasser einen eigenthümlichen Körper fallen läßt, welcher von Mitscherlich, dem Entdecker, Sulfobenzid genannt worden ist, und der nach der Lösung in Aether beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt, farb- und geruchlos und sonst ganz indifferent ist, bei  $+ 100^{\circ}$  schmilzt, in höherer Temperatur siedet und ohne Zersetzung sublimirt und der Formel  $C_{12}H_6SO_2$  entsprechend zusammengesetzt ist. In der von diesem Körper durch Wasser geschiedenen Flüssigkeit ist eine eigenthümliche Säure, die Sulfobenzidunterschwefelsäure nach Mitscherlich enthalten; man sättigt die Flüssigkeit mit kohlen saurem Baryt, zersetzt die abfiltrirte Flüssigkeit, welche sulfobenzidunterschwefelsauren Baryt gelöst enthält, genau durch schwefelsaures Kupferoxyd und die von dem dadurch gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Kupfersalzlösung durch Schwefelwasserstoffgas; beim Verdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung der Sulfobenzidunterschwefelsäure erhält man eine sehr saure Flüssigkeit, welche beim Verdampfen bis zur Syrupconsistenz krystallisirt und ohne Zersetzung eine Temperatur von  $200^{\circ}$  vertragen kann; die wasserfreie Säure ist der Formel  $C_{12}H_6S_2O_5$  entsprechend zusammengesetzt und bildet mit Baryt ein undeutlich krystallinisches und mit Kupferoxyd ein regelmäßig und groß krystallisirtes Salz. — Wird zu erwärmter, rother, rauchender Salpetersäure so lange Benzin gesetzt, als sich dasselbe löst, dann das Ganze mit Wasser vermischt und der Abkühlung überlassen, so schlägt sich nach Mitscherlich ein eigenthümlicher Körper, das Nitrobenzid, nieder, welches bei  $+ 15^{\circ}$  C. eine gelbe Flüssigkeit darstellt, bei  $+ 3^{\circ}$  C. in Nadeln krystallisirt, im flüssigen Zustand ein spec. Gewicht von 1,209, in Dampfform von 4,294 hat, bei  $+ 213^{\circ}$  siedet, flüchtig ist, einen zimmtähnlichen Geruch und einen intensiv süßen Geschmack hat, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, auch in verdünnten Säuren löst, aus letzteren durch Wasser niedergeschlagen, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, durch Alkalien nicht verändert wird und der Formel  $C_{12}H_6NO_2$  entsprechend zusammengesetzt ist; wird das Nitrobenzid in Alkohol gelöst mit trockenem Kalihydrat erwärmt und die gebildete rothe Lösung der Destillation unterworfen, so geht anfangs Alkohol, später aber ein neuer

Körper, das Azobenzid, über, welches in einer besondern Vorlage aufgesammelt wird; es bildet große, rothe Krystalle, schmilzt bei  $+ 65^{\circ}$ , siedet bei  $+ 193^{\circ}$  C. und ist der Formel  $C_{12}H_8N$  entsprechend zusammengesetzt, wonach sich seine Bildung aus dem Nitrobenzid durch Kali nicht erklären läßt. Wird nach Deville Benzin in seinem 5 — 6fachen Volumen Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit bis auf  $\frac{1}{6}$  eingekocht, so bildet sich Binitrobenzid, welches sich bei der Vermischung mit Wasser ausscheidet und beim Umkrystallisiren aus Alkohol beim Abkühlen in sternförmig gruppirten Blättchen, beim Verdunsten in langen Nadeln krystallisirt und der Formel  $C_{12}H_4N_2O_2$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Erhitzt man die Benzoesäure, statt mit überschüssigem Kalk gemengt, in ihrer neutralen Verbindung mit Kalk zuerst in der Temperatur des kochenden Wassers, später bei  $+ 209^{\circ}$ , so geht anfangs Wasser und dann Benzin über; tritt dieses bei der angegebenen Temperatur nicht mehr auf und wird dann stärker erhitzt, so erhält man nach Mitscherlich und Peligot neben Naphthalin einen eigenthümlichen Körper, das Benzol oder Carbobenzid, welches durch eine Abkühlung auf  $20^{\circ}$  C. von ersterem geschieden wird; es stellt eine farblose oder schwach gelbliche, dickflüssige, ölarartige Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist, durch Schwefelsäure und Chlor zerlegt, aber durch Salpetersäure oder Kalihydrat nicht verändert wird und der Formel  $C_{12}H_6O$  entsprechend zusammengesetzt ist, wonach seine Entstehung aus der Benzoesäure zwar einfach durch das Entziehen der Elemente von 1 Aequivalent Kohlenensäure erklärt werden kann, hiermit aber die gleichzeitige Entstehung des Naphthalins und Benzins nicht erklärt wird, man müßte denn annehmen, daß 3 Aequiv. Benzoesäure =  $3 C_{12}H_6O_2$  in 2 Aequiv. Wasser =  $2 HO$ , 1 Aequiv. Benzin =  $C_{12}H_6$ , 1 Aequiv. Naphthalin =  $C_{10}H_8$ , 1 Aequiv. Benzol =  $C_{12}H_6O$ , 3 Aequiv. Kohlenensäure =  $3 CO_2$  und 4 Aequiv. Kohle =  $4 C$  oder 6 Aequiv. Kohlenoxyd =  $6 CO$  und  $C$  zerfalle.

Leitet man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf krystallisirte Benzoesäure, die in einer mit kaltem Wasser umgebenen Vorlage befindlich ist, so bildet sich nach Mitscherlich eine durchscheinende terpenhinartige Masse, die, sobald die krystallinische Beschaffenheit der Benzoesäure verschwunden ist, beim Uebergießen mit Wasser sich größtentheils löst und eine Doppelsäure, die Benzoëunterschweifelsäure oder Benzoëschwefelsäure, enthält; man isolirt diese Säure auf die Weise, daß man die von der ungebundenen Benzoesäure abgegoßene Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, die filtrirte Lösung des benzoëunterschweifelsauren Baryts concentrirt und dann mit Salzsäure vermischt, wo beim Erkalten saurer benzoëunterschweifelsaurer Baryt auskrystallisirt, welcher durch Behandeln seiner Lösung mit gereinigter thierischer Kohle entfärbt und dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure vermischt wird, als noch ein Niederschlag entsteht; die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird zuerst über freiem Feuer und endlich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet, wo die Benzoëunterschweifelsäure in eine farblose, krystallinische Masse übergeht; sie zerfließt an feuchter Luft, verträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von  $+ 150^{\circ}$  C., wird aber in höherer Temperatur zersetzt, hat einen stark sauren Geschmack, wird weder durch Kochen mit Salzsäure noch durch Salpetersäure zersetzt und ist im wasserfreien Zustand der Formel  $C_{14}H_4S_2O_6$  entsprechend zusammengesetzt, ist also Benzoë

säure, in welcher 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aequiv. Unterschwefelsäure vertreten wird, und ihre Bildung läßt sich dadurch erklären, daß der Wasserstoff theilweise auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt wird; ihr saures Salz mit Baryt bildet rhombische Säulen, meist Zwillingkrystalle und löst sich in 20 Theilen kaltem Wasser; das neutrale Barytsalz ist leichter löslich und schwieriger krystallisirbar, und das neutrale Bleisalz bildet feine, weiße, seidenglänzende, sternförmig vereinigte, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Bringt man in einem verschließbaren Gefäße trockenes benzoësaures Silberoxyd neben in einer offenen Röhre befindliches Brom und überläßt das verschlossene Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur der Ruhe, so wird das sich bildende Bromgas von dem Silberoxyd absorhirt und es bildet sich nach Peligot das Silberoxyd einer neuen Säure, der Brombenzoësäure, deren Bildung beendigt ist, sobald sich der leere Raum des Gefäßes mit den rothen Dämpfen des Broms anfüllt; man behandelt dann die Masse mit Aether, worin sich die gebildete Säure, aber nicht das gebildete Bromsilber löst, verdampft die ätherische Lösung, wobei sich die Säure in Form einer braunen, öligen Materie abscheidet, die nach einiger Zeit fest und krystallinisch wird, und reinigt sie auf die Weise, daß man sie mit Kalk sättigt, das gelöste Kalisalz durch thierische Kohle entfärbt und das Filtrat mit Salpetersäure zerlegt. Die Brombenzoësäure bildet eine farblose krystallinische Masse, schmilzt bei  $+100^{\circ}$ , sublimirt bei  $+250^{\circ}$  C. mit Rücklassung von Kohle, ist entzündlich und brennt mit rufender, grünesäumter Flamme, löst sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Holzgeist, fällt nicht die Silberoxyde und ist im wasserfreien Zustande der Formel  $C_{10}H_5BrO_2$  entsprechend zusammengesetzt, wonach ihre Entstehung auf die Weise erklärt wird, daß 2 Aequiv. benzoësaures Silberoxyd durch die Einwirkung des Broms zerlegt werden, indem sich Bromsilber bildet, der Sauerstoff des Silberoxydes an die Benzoësäure tritt, der von 1 Doppeläquivalent 1 Aequiv. Wasserstoff durch Brom entzogen und durch 1 Aequiv. Brom in der neuen Säure vertreten wird; die meisten Salze dieser Säure sind in Wasser mehr oder minder löslich und zum Theil krystallisirbar, das Eisenoxydsalz ist aber vollkommen unlöslich und hat das Ansehen und die Eigenschaften des benzoësauren Eisenoxydes.

#### Oleum Lauro-Cerasi, Kirschlorbeeröl.

Das durch Destillation der Blätter von *Prunus Laurocerasus* darzustellende ätherische Del ist hellgelb, wird mit der Zeit bräunlich, zuweilen auch schön purpurviolettroth, riecht wie Bittermandelöl und verhält sich ganz wie dieses. — Liebig und Wöhler thaten dar, daß man aus den Kirschlorbeerblättern kein krystallisirbares Amygdalin, sondern nur eine nichtkrystallinische Masse ausziehen könne; Winkler stellte später aus dem weingeistigen Extrakte der frischen Kirschlorbeerblätter durch Behandlung mit Aether und, nach Entfernung des ätherischen Auszuges mit Wasser, Verdampfen der wässerigen Lösung, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Fällen der filtrirten Lösung mit Bleizucker, Entfernen des Bleis aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, Verdampfen des vom Schwefelblei erhaltenen Filtrates, Auflösen des Rückstandes in Alkohol, Behandeln der geistigen Lösung mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates

einen gelben, nicht krystallisirbaren Bitterstoff dar, der sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser und Alkohol löst und bei der Behandlung mit Mandelemulsin und Wasser ein vom Bittermandelwasser nicht zu unterscheidendes Produkt und bei der Destillation mit Braunstein ein angenehm riechendes, blausäurefreies Destillat gibt. Wasser zieht aus den Kirschlorbeerbältern einen ähnlichen, aber gegen Emulsin indifferenten Körper, und die Samenkerne reifer Kirschlorbeersrüchte verhalten sich ganz wie die bitteren Mandeln und enthalten demnach Amygdalin und Emulsin, welche bei der Einwirkung von Wasser ätherisches Del bilden.

Auch die Blätter und die Fruchtkerne von *Persica vulgaris* geben ein dem Bittermandelöl gleiches ätherisches Del und da auch hier in den Blättern kein Emulsin enthalten ist, so muß die Entstehung des ätherischen Deles aus anderen, noch unbekanntem Gründen abgeleitet werden; das selbe gilt auch von dem ätherischen Del aus den Blättern und der Rinde von *Prunus Padus*, aus der Wurzel von *Sorbus aucuparia* (nach Grassmann) und der Rinde von *Rhamnus frangula* (nach Gerber), wo überall kein Emulsin als die bildende Bedingung des blausäurehaltigen Deles zu betrachten ist, während die Entstehung des ätherischen Deles aus den Fruchtbeeren von *Persica vulgaris*, der Waldfirschen und der verschiedenen *Prunus*- und *Amygdalus*-Arten durch die Gegenwart von Amygdalin und Emulsin bedingt ist.

Anhang.

1) Den Stearopten sich anschließende Camphorarten.

*Alixiacampbor.*

Wurde durch Nees von Esenbeck in der *Alixia aromatica* aufgefunden, ist haarförmig krystallinisch, mit Wasserdämpfen flüchtig, von schwach gewürzhaftem Geruch und Geschmack und löst sich in warmem Wasser, in Alkohol, Aether, Oelen, Essigsäure und Alkalien.

*Anemonencampbor*, *Pulsatillencampbor*, *Anemonin*.

Diese von Heyer entdeckte, hierauf von Bauquelin, Schwarz und Robert, später von Löwig und Weidmann und zuletzt von Fehling untersuchte Substanz findet sich in dem Kraute von *Anemone Pulsatilla*, *nemorosa* und *pratensis* und wird auf die Weise gewonnen, daß man das frische Kraut einer dieser Pflanzen mit der doppelten Menge Wasser der Destillation bis zur Hälfte unterwirft und von dem Destillat wieder  $\frac{1}{8}$  abzieht, aus welchem sich nach Verlauf einiger Wochen das Anemonin krystallinisch abscheidet. Es bildet Nadeln oder Blätter, ist schwerer als Wasser, zerreiblich, hat einen sehr brennenden Geschmack, schmilzt und verdampft in höherer Temperatur unter Verbreitung eines sehr stechenden Geruches, ist jedoch selbst in verschlossenen Gefäßen nur unter theilweiser Zersetzung flüchtig, wirkt auf die Haut gelinde röthend, löst sich wenig in Wasser und Alkohol, leicht in Aether, auch ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure, woraus es durch Wasser wieder abgeschieden und beim Kochen unter Entwicklung schwefelhaltiger Säure zersetzt wird, zerfällt beim längeren Kochen mit Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, wird von Chlor, Brom und Jod nicht auffallend verändert und ist nach Löwig der Formel  $C_7H_6O_4$  entsprechend zusammengesetzt. Fehling erhielt das Anemonin als eine zum Theil in Alkohol leicht lösliche Substanz, während der hierin unlösliche Theil auch nicht von Wasser, Aether, ätherischen und fetten Oelen gelöst wurde und ein

weißes Pulver darstellte; das aus dem Alkohol krystallisirte Anemonin fand er der Formel  $C_{10}H_8O_2$  entsprechend zusammengesetzt; beim Kochen mit Bleioryd und Wasser bildet es eine krystallinische, aus gleichen Aequivalenten bestehende Verbindung. Wird das Anemonin nach Löwig mit concentrirter Salzsäure oder besser mit Barytwasser gekocht, so verwandelt es sich in eine eigenthümliche Säure, die Anemoninsäure; man isolirt diese auf die Weise, daß man die Barytflüssigkeit zuerst zur Entfernung des freien Barytes mit Kohlensäure behandelt, dann das Filtrat mit essigsaurem Bleioryd und das entstandene anemoninsäure wasserstoffgas zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet, wo die Säure als eine braune, durchscheinende, spröde, leicht zerreibliche, nicht krystallinische Masse hinterbleibt, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, stark sauer schmeckt und reagirt, nicht flüchtig ist, sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist und gar nicht in Aether löst, die kohlen-säure Salze zerlegt, nicht krystallisirbare Salze bildet und im wasserfreien Zustand der Formel  $C_{10}H_8O_2$  entsprechend zusammengesetzt ist. Sie bildet sich auch beim längeren Kochen des Anemonins mit Ammoniak.

In dem wässerigen Destillate der oben genannten Pflanzen findet sich nach Schwarz auch eine eigenthümliche Säure, die Anemonsäure, welche in Wasser, Alkohol und Aether kaum löslich ist und durch Alkalien gelb gefärbt und in eine lösliche Substanz geschieden wird; auch soll das frisch destillirte Wasser ein hellgelbes, scharfes Del enthalten, welches an der Luft zuerst in Anemonin und dann in Anemonsäure übergeht.

Asarin, Haselwurzcampbor.

Wird die Wurzel von *Asarum europaeum* mit der achtfachen Gewichtsmenge Wasser so weit abdestillirt, bis  $\frac{1}{2}$  desselben übergegangen ist, so erhält man ein milchiges Destillat von aromatischem Geruch, welches schon zum Theil in dem Retortenhalse gelbe, butterartige Tropfen abscheidet, die allmählig krystallinisch werden; löst man diese Tropfen nach Gräger in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser, so erhält man einen weißen, krystallinischen, glänzenden, in der Flüssigkeit suspendirt bleibenden Körper und eine dickliche gelbe Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Haselwurczöl mit einem anderen krystallinischen Körper ist, von welchem sich das Del nicht vollkommen befreien läßt; dieses stellten Blanchet und Sell für die von ihnen ausgeführte Elementaranalyse auf die Weise dar, daß sie die Haselwurzel auszogen, den Alkohol verdunsten ließen und den Rückstand über Kalk rectificirten, wo sie es der Formel  $C_{10}H_8O_2$  entsprechend zusammengesetzt fanden; der mit dem Del sich abscheidende krystallinische Körper wird durch Erwärmen von dem Del befreit, krystallisirt in sechsseitigen Prismen, schmilzt bei  $+40^\circ$ , kocht bei  $+280^\circ C.$ , ist nach Gräger bei vorsichtiger Erhitzung unzerlegt, nach Blanchet und Sell gar nicht flüchtig, hat den Geruch und Geschmack des Deles, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, wird hieraus durch Wasser krystallinisch gefällt und ist der Formel  $C_{10}H_{11}O_2$  entsprechend zusammengesetzt, wonach er ein Hydrat des Deles wäre, was aber noch nicht mit Gewißheit angegeben werden kann, da in der von Blanchet und Sell für die Zusammensetzung des Deles angegebenen Formel und den gefundenen Resultaten eine Differenz von 4,5% Kohlenstoff und 1,4% Wasserstoff liegt, die Formel also gar keinen Werth hat. Die durch

Wasser krystallinisch ausscheidbare Substanz des Destillates der Haselwurzeln scheint von der eben beschriebenen verschieden zu sein, weshalb sie auch Asarit genannt wird; dieses bildet nämlich kleine, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln von 0,95 spec. Gewicht, schmilzt bei  $+ 70^{\circ}$ , verflüchtigt sich anfangs unzersezt in reizenden Dämpfen, wird später zersezt, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen, auch unverändert in kalter Schwefelsäure und wird durch Salpetersäure und erhitzte Schwefelsäure zersezt; seine Zusammensetzung ist unbekannt.

#### Aurikelcamphor.

Von Hünefeld in der frischen Wurzel von *Primula Auricula* aufgefunden und scheidet sich aus dem wässerigen, milchigen Destillat der Wurzeln in langen, durchsichtigen Prismen ab, welche fenchel- und pfefferminzartig riechen. Eine ähnliche Substanz, den *Primelcamphor*, fand er in der frischen Wurzel der *Primula veris*; krystallisirt in zarten, weißen Nadeln von fenchel- und knoblauchartigem Geruch; die wässerige Lösung beider Substanzen wird durch Eisenchlorid unter Harzabscheidung roth gefärbt.

#### Caryophyllin.

Diese Substanz wurde von Bonastre in den Gewürznelken entdeckt, ist aber nach Lodbert nicht in allen Nelkenarten in gleicher Menge, und am reichlichsten in den ostindischen Nelken enthalten; man erhält das Caryophyllin, welches sich schon beim Beseuchten der Gewürznelken mit Weingeist nach einiger Zeit krystallinisch auf der Oberfläche derselben abscheidet, durch Auskochen mit Alkohol, bei dessen Erkalten es sich mit etwas Harz abscheidet, von dem es durch Behandeln mit Natron befreit und durch nachheriges Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Caryophyllin krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen, rauh anzufühlenden, kugelförmig vereinigten Nadeln, schmilzt schwierig und verflüchtigt sich nach Bonastre zum Theil unzersezt in weißen Krystallen, löst sich wenig in kaltem, mehr in heißem Alkohol und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgelöst, daraus durch Wasser als eine rothe flockige Substanz niedergeschlagen und beim Erhitzen unter Schwärzung zersezt, löst sich etwas in den wässerigen Alkalien, wird von concentrirter Salpetersäure in eine rothe, harzige Substanz verwandelt und ist nach Dumas der Formel  $C_{10}H_8O$  entsprechend und demnach wie der gewöhnliche Camphor zusammengesetzt. Diejenigen Krystalle, welche sich mitunter aus dem Nelkenöl abscheiden, sollen nach Dumas ebenfalls Caryophyllin sein. — Eine andere Substanz wurde ebenfalls von Bonastre in dem über Nelken abdestillirten Wasser aufgefunden und Eugenin genannt; es scheidet sich aus dem Wasser nach und nach in perlmutterglänzenden, dünnen, weißen, durchscheinenden, mehrere Linien breiten Blättchen ab, welche mit der Zeit gelblich werden, hat einen schwachen Geruch nach Nelkenöl, aber fast gar keinen Geschmack, löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, wird von Salpetersäure wie das Nelkenöl blutroth gefärbt und ist nach Dumas der Formel  $C_{24}H_{18}O_8$  entsprechend, also wie die von Ettling untersuchte Nelken-säure zusammengesetzt.

#### Clematicamphor.

Scheidet sich aus dem concentrirten wässerigen Destillate des frischen Krautes von *Clematis flammata* in weißen, schuppenartigen, rettigartig riechenden und scharf schmeckenden, die Haut reizenden Krystallen ab. Nach



Braconnot und Peschier geben alle Clematis-Arten ein rettigartig riechendes und scharf schmeckendes Destillat, welches die Auflösung einer sehr flüchtigen, noch nicht isolirten, aber wahrscheinlich dem Clematis-camphor ähnlichen Substanz ist.

*Geraniumcamphor.*

Ist in *Pelargonium odoratissimum* Radula enthalten, welches bei der Destillation mit Wasser ein aus krystallinischen Nadeln bestehendes, rosenähnlich riechendes, milde schmeckendes Del giebt, das bei  $+ 20^{\circ}$  C. schmilzt und zur Verfälschung des Rosenöles dient; die abgetriebenen Krystalle sind schwieriger schmelzbar.

*Helenin, Alantin, Inulin, Alantcamphor.*

In der Wurzel von *Inula Helenium*, von Lefebure und Geoffroy d. J. aufgefunden, aus der es entweder, aber in geringer Menge, durch Destillation mit Wasser erhalten wird, wobei ein schweres, fast farbloses, ätherisches Del übergeht, welches fast gänzlich erstarrt; oder besser wird es aus der frischen Wurzel durch Alkohol ausgezogen und durch Destillation mit Wasser gereinigt. Das Helenin bildet weiße vierseitige Prismen oder cubische Krystalle, bei der Sublimation Blättchen, ist schwerer als Wasser und hat den Geruch und Geschmack der Wurzel (nach Gerhardt aber ist es leichter als Wasser und hat nur einen sehr schwachen Geruch und Geschmack), schmilzt bei  $+ 72^{\circ}$  und siedet bei  $+ 275$  bis  $280^{\circ}$  C., ist aber schon bei niederer Temperatur unter Verbreitung eines schwach aromatischen Geruches und mit theilweiser Zersetzung flüchtig, erstarrt bei niederer Temperatur geschmolzen und abgekühlt zu einer krystallinischen, und bei höherer Temperatur geschmolzen zu einer colophonumähnlichen Masse, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, woraus es durch Wasser gefällt wird, und in jedem Verhältniß in Kreosot und ätherischen Oelen; auch in Kalilauge ist es löslich und wird daraus durch Säuren unverändert niedergeschlagen, durch schmelzendes Kali wird es verkohlt; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine eigenthümliche Säure, die aber schon durch Wasser zerfällt wird; es ist nach Dumas der Formel  $C_{14}H_{10}O_2$  entsprechend zusammengesetzt und wäre hienach Benzoyl mit 4 Aequiv. Wasserstoff; nach den von Gerhardt mit dem Helenin und mehrerer seiner Verbindungen angestellten Analysen ist es aber der Formel  $C_{15}H_{10}O_2$  entsprechend zusammengesetzt. Letzterer hat nämlich das Verhalten mehrerer Argentien gegen das Helenin untersucht und hierbei mehrere interessante Verbindungen erhalten. Wird das Helenin so lange mit mäßig concentrirter Salpetersäure erhitzt, bis sich das Produkt vollkommen in Ammoniak löst und dann die salpetersaure Lösung in Wasser getropfelt, so schlägt sich Nitrohelenin als eine gelbe Substanz ab, welches nicht flüchtig ist, sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Ammoniak löst, aus letzterem durch Säuren als eine rothe Gallerte niedergeschlagen wird; auch in Salpetersäure ist es löslich, wird jedoch hiermit erhitzt in Dralsäure verwandelt; von schmelzendem Kali wird es verkohlt; nach den von Gerhardt erhaltenen Resultaten ist es wahrscheinlich der Formel  $C_{15}H_{10}O_2 + NO_2$  entsprechend zusammengesetzt. Leitet man Chlor über schmelzendes Helenin und kocht die gebildete klebrige Masse mit Alkohol aus, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Flocken aus, die der Formel  $C_{15}H_{10}Cl_2O_2$  entsprechend zusammengesetzt sind. Wird das Helenin mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man einen öartigen Körper, das Helenen, welches

durch rauchende Schwefelsäure von dem mit übergegangenem Helenin befreit und durch Chlorcalcium entwässert wird; es ist farblos, flüchtig, leichter als Wasser, siedet bei  $+ 200^{\circ}$ , hat einen schwachen Geruch und einen scharfen Geschmack, wird in der Kälte weder von rauchender Schwefelsäure noch von Salpetersäure zerlegt und ist der Formel  $C_{12}H_8$  entsprechend zusammengesetzt, wonach dem Helenin nur die Elemente von 2 Aequiv. Wasser durch die wasserfreie Phosphorsäure entzogen worden sind.

#### Iriscamphor.

In der Wurzel von *Iris florentina* enthalten, ist nach Dumas perlmutterglänzend, krystallinisch blätterig, unlöslich in Wasser und der Formel  $C_8H_8O$  entsprechend zusammengesetzt.

#### Laurin.

Ist nach Bonastre in den Lorbeeren enthalten, aus welchen es durch Alkohol extrahirt und durch Verdampfen und Abkühlen des Alkohols abgeschieden wird; es krystallisirt in Oktaedern mit rhombischer Basis, aus Aether in spröden, zwischen den Zähnen knirschenden, harten Nadeln, schmilzt in höherer Temperatur und ist ohne Zersetzung flüchtig, reagirt weder sauer noch basisch, riecht nach Lorbeeröl und schmeckt scharf und bitter, löst sich wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol und in Aether, färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure erst gelb und dann roth und wird durch kalte Salpetersäure in ein flüssiges, obenauf schwimmendes Del verwandelt. Marsson, welcher sich vor einigen Jahren mit der Untersuchung der Lorbeeren beschäftigte, konnte das Laurin nicht auffinden, erhielt aber dagegen einen dem Stearin sich anschließenden Körper, das Laurostearin.

#### Massoycamphor.

Nach Bonastre in der Massoyrinde enthalten, ist weiß, pulverig, etwas rauh anzufühlen, schwerer als Wasser, von schwachem Geruch und Geschmack, in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich und wird durch Salpetersäure gelb gefärbt. Das durch Destillation der Rinde mit Wasser erhaltene Massoyöl ist farblos, leichter als Wasser, sehr dünnflüchtig, von sassafrasähnlichem Geruch und scharfem, stechendem Geschmack, löst sich in Alkohol, Aether und Essigsäure und wird durch Salpetersäure kirschroth gefärbt; außerdem enthält die Rinde noch ein zweites Del, welches weniger flüchtig, flüchtig und riechend ist, aber scharf schmeckt, bei  $10^{\circ}C$ . weich ist, durch kalte Salpetersäure hochroth gefärbt und durch erhitzte in Dralsäure verwandelt wird und sich mit Alkalien nur unvollständig verbindet.

#### Nicotianin, Tabackscamphor.

Wurde von Hermbstädt bei der Destillation der Tabackblätter mit wenig Wasser in geringer Menge erhalten; ist nach Posselt und Reimann eine fettige, krystallinisch blätterige Substanz, welche nach Tabakrauch riecht und aromatisch und bitter schmeckt, flüchtig ist und sich nicht in Wasser und Säuren, aber in Alkohol, Aether und alkalischen Laugen löst. Henry und Boutron-Charlard wollen niemals Nicotianin, sondern immer nur Nicotin in dem Tabackdestillat aufgefunden und nur mitunter aus der von der Nicotinbereitung rückständigen Flüssigkeit durch Schwefelsäure flockige Ausscheidungen einer bräunlichen, fettigen, nicht näher untersuchten Substanz erhalten haben.

## Quassiacamphor.

Ist nach Bennerscheidt in geringer Menge in dem Holze von Quassia amara enthalten, krystallisirt in weißen, dem Quassienholz ähnlich riechenden Tafeln, welche leichter als Wasser sind und sich in der Wärme etwas darin lösen.

## Tonkacamphor, Tonkastearopten, Coumarin.

Ist von Boullay und Boutron-Charlard aus den Tonkabohnen auf die Weise dargestellt worden, daß sie dieselben im gröblich gepulverten Zustande mit Aether digerirten, den ätherischen, neben Coumarin auch Fett enthaltenden Auszug verdunsteten und den Rückstand in Alkohol aufnahmen, welcher das Fett ungelöst läßt und beim Verdunsten des Coumarin krystallinisch ausscheidet. Nach Delalande kann man es auch unmittelbar aus den zerkleinerten Bohnen durch Alkohol von  $36^{\circ}$  ausziehen, den Auszug zur Syrupsdicke verdunsten und die beim Erkalten sich abscheidenden kleinen Krystalle durch Umkrystallisiren reinigen. Nach Kormann ist das Coumarin auch in der Asperula odorata enthalten, aus welcher man es durch Extraktion mit Alkohol, Behandlung des Extractes mit Aether, Verdunsten des ätherischen Auszuges, Auskochen des Rückstandes mit Wasser und Abkühlen der wässerigen Lösung als eine warzig-krystallinische Substanz erhält. Das Coumarin bildet nach Boullay und Boutron-Charlard glänzende vierseitige Nadeln oder kurze vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, ist ziemlich hart und im Bruch glatt, schwerer als Wasser, schmilzt bei  $+50^{\circ}\text{C.}$  zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, ist vollständig und unzersezt flüchtig, hat einen angenehmen aromatischen Geruch und reizenden, erwärmenden Geschmack, und löst sich nach Buchner in 400 Theilen Wasser von  $15^{\circ}$  und in 45 Theilen kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen zu neutralen Flüssigkeiten. Delalande, welcher das Coumarin vielseitig untersucht hat, giebt an, daß es in geraden rechteckigen Prismen mit verschiedenen Combinationen krystallisire, schon bei  $+15^{\circ}\text{C.}$  schmelze, bei  $+270^{\circ}\text{C.}$  koche und sich in verdünnten kochenden Säuren ohne Zersetzung löse; er fand es der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2$  entsprechend zusammengesetzt, also wie die Zimmtsäure  $+1$  Aequiv. Sauerstoff, wonach es, sowie auch aus folgendem, als das zweite Dryd des Cinnamyls betrachtet werden muß. Wird das Coumarin längere Zeit mit Kalilauge gekocht, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung eine neue Säure, die Coumarinsäure, welche beim Uebersättigen der alkalischen Lauge mit einer Säure in sehr glänzenden, durchsichtigen Blättchen niedersfällt, in der Wärme benzoesartig riecht, bitter schmeckt, in höherer Temperatur in ein flüchtiges, anscheinend mit Alkalien sich verbindendes und Eisensalze wie durch salicylige Säure roth färbendes Oel und ein zurückbleibendes Harz zerfällt, merklich sauer reagirt, in kochendem Wasser löslich ist, beim Erkalten wieder herauskrystallisirt, die Basen vollständig sättigt, Eisenorydsalze röthet und im wasserfreien Zustande der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2$  entsprechend zusammengesetzt und demnach als das dritte Dryd des Cinnamyls zu betrachten ist. Wird das Coumarin mit schmelzendem Alkali in Berührung gebracht, so entwickelt sich zuerst Wasserstoffgas und später ein aromatisch riechender, mit gefärbter Flamme brennender Dampf und das Kali enthält dann Salicylsäure. — Werden kleine Mengen Coumarin in kalte rauchende Salpetersäure geworfen, so lösen

ſie ſich mit geringer Erwärmung, aber ohne Gasentwicklung auf und beim Vermifchen mit Waſſer fallen ſchneeweife Flokken nieder, welche aus kochendem Alkohol in ſeinen weißen Nadeln kryſtalliſiren, ohne merkliche Zerſetzung flüchtig ſind, von kalter Kalilauge mit orangerother Farbe ge- löſt, durch Säuren aber wieder unverändert niedergeschlagen werden, in höherer Temperatur aber durch Kalilauge unter Ammoniakentwicklung und blauer Färbung der Lösung eine Veränderung erleiden und Säuren dann ein dem Kermes ähnliches, rothes Pulver niederschlagen; Delalande fand jene Subſtanz der Formel  $C_{18}H_8NO_8$  entsprechend zuſammengeſetzt und nannte es Nitrocoumarin; durch Kochen mit Salpeterſäure wird dieſes, wie das Coumarin, langſam in Kohlenſtichſäure verwandelt. — Wird das Coumarin mit ſalzfaurer Auflöſung von Antimonchlorid gekocht, ſo entwickeln ſich viele Gasblaſen und aus der Flüſſigkeit ſcheidet ſich beim Erkalten eine gelbe kryſtalliniſche Subſtanz ab, welche ſich in höherer Temperatur zerſetzt und anfangs von Waſſer gelöſt wird, ſpäter ſich aber zerſetzt und ein weißes Pulver und feine Nadelchen, anſcheinend Coumarin abſcheidet; Delalande fand dieſe Subſtanz der Formel  $C_{18}H_8C_4SbCl_2$  entsprechend zuſammengeſetzt.

#### Vanillecamphor.

Scheidet ſich auf und in den Schoten der Vanille ab und wurde lange Zeit für Benzoeſäure gehalten, iſt aber nach Bley eine eigenthümliche Subſtanz, welche zwar vollkommen die Kryſtallform der Benzoeſäure hat, indem ſie theils biegsame ſechſſeitige Säulen mit zwei breiteren Seiten, theils Blätter bildet, ſich aber doch hinreichend von dieſer unterſcheidet; der Vanillecamphor iſt nämlich durchſcheinend, ohne Perlmutterglanz, ſchmilzt und verflüchtigt ſich in der Lichtflamme unter Verbreitung eines anfangs ſcharfen, unangenehmen, ſpäter dem des erhitzten Fettes ähnlichen Geruchs, iſt neutral und löſt ſich ſchwierig in Waſſer, leicht in abſolutem Alkohol und Aether.

#### Betulin, Birkenamphor.

Dieſer Stoff, welcher ſich nach Lowitz in der Oberhaut der Birkenrinde findet und beim langſamen Erhitzen derſelben bis zum Braunwerden in ungemein leichten, welligen Vegetationen auftritt (10 Gran nehmen den Raum von 1 Pfund Waſſer ein), auch aus der zerkleinerten und mit Waſſer ausgekochten Rinde durch Alkohol ausgezogen und bei deſſen Verdunſten als eine körnig kryſtalliniſche Maſſe erhalten wird, iſt von mehreren Chemikern den Camphorarten zugerechnet worden, unterſcheidet ſich aber von dieſen durch ſeine Zerſetzung, unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs bei der Deſtillation; er brennt mit weißer Flamme, löſt ſich nicht in Waſſer, in 120 Theilen kaltem und 80 Theilen kochendem Alkohol, leicht in Aether, ätheriſchen und fetten Oelen, gar nicht in äſenden und kohlenſauren Alkalien und wird von concentrirter Schwefelſäure zu einer Flüſſigkeit aufgenommen, welche im Waſſer geſteht und weiß wird. Heß will auf die zuletzt angegebene Weiſe ein Betulin erhalten haben, welches bei  $+200^\circ$  ſchmilzt, in einem Luſtſtrom vollkommen flüchtig und der Formel  $C_{10}H_{15}N_4$  entsprechend zuſammengeſetzt iſt. Das Betulin iſt jedenfalls ein Beſtandtheil des empyreumatiſchen Birkenöles, Oleum Rusci s. betulinum, welches in Rußland und Polen durch eine abſteigende trockene Deſtillation der Birkenrinde bereitet, dort ſeit langen

Zeiten als ein Volksmittel gebräuchlich ist und auch in neuerer Zeit in anderen Ländern Europa's medicinisch angewendet wird.

Die Fuselöle und die ihnen wahrscheinlich analogen Fermentöle sind in der neueren Zeit als ätherartige Verbindungen erkannt worden und werden deshalb bei diesen erörtert.

### Camphora.

Camphor u. s. w., s. B. 1. S. 738.

Der Camphor findet sich nicht allein in dem a. a. D. angeführten Bäumen, sondern ist auch ein Bestandtheil (oder Bildungsprodukt) des Lavendel-, Spick- und Rosmarinöles (nach Proust) und bildet sich nach Berzoz bei der Einwirkung der Chromsäure auf Rainfarnöl und nach Ettling, Gerhardt und Rochleder bei der Einwirkung des Kali auf Baldrianöl und bei der der Salpetersäure auf Valerol und Salbeöl. Wir haben hier noch die Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Camphors, so wie die neuesten Untersuchungen von Pelouze und Gerhardt über die verschiedene chemische Zusammensetzung des von Laurus Camphora und Dryobalanops Camphora stammenden Camphors nachzutragen, in welcher letzteren Beziehung jetzt Laurineencamphor und Borneocamphor oder Sumatracamphor unterschieden werden muß.

Der Camphor absorhirt bei gewöhnlicher Temperatur und Luftdruck ohngefähr das 144fache seines Volumens an salzsaurem Gas und bildet damit eine klare, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft sehr schnell erstarrt, indem sie Wasser aus derselben anzieht, wodurch die salzsaure Verbindung wieder zerlegt und Camphor abgeschieden wird; ähnlich verhält sich die gasförmige Fluorwasserstoffsäure und schwefelige Säure. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit der eilffachen Gewichtsmenge Camphor zu einer bräunlichen, zähen Masse, die sich in Alkohol vollkommen auflöst; die Lösung läßt beim Vermischen mit Wasser den größten Theil des Camphor wieder fallen. Den neueren Untersuchungen von Dumas und von Blanchet und Sell ist, wie bereits im ersten Bande angeführt, der Camphor (d. h. der Laurineencamphor, vergl. unten) der Formel  $C_{10}H_8O$  oder  $C_{20}H_{16}O_2$  entsprechend zusammengesetzt (in Beziehung auf seine Verbindung mit salzsaurem Gas würde er, wenn diese Verbindung als eine aus gleichen Aequivalenten Camphor und Chlorwasserstoff bestehende angenommen wird, in seiner Zusammensetzung durch die Formel  $C_5H_4O_{0,5}$  ausgedrückt werden müssen, da die Verhältnisse zwischen Camphor und Salzsäure auf Gewichtsverhältnisse berechnet, fast ganz nahe durch die Zahlen 38 und 36,5 ausgedrückt werden, welche die äquivalenten Zahlen für Camphor ( $= C_5H_4O_{0,5}$ ) und Salzsäure sind. (Fr. Dbr.)

Das Verhalten des Camphors zu Chlor, Brom und Jod ist in der neueren Zeit von Claus untersucht worden; unmittelbar wirken die beiden ersteren nicht zersetzend auf den Camphor, indem trockenes Chlorgas im Sonnenlicht diesen selbst nach mehrmonatlicher Einwirkung nur gelb färbt, ohne ihn wesentlich zu verändern, und Brom denselben nur löst, selbst bei der Destillation der größte Theil in bloßer Auflösung mit dem Brom übergeht und erst nach Monate langem Stehen sich in einer

solchen Lösung braune Krystalle bildeten, die an der Luft augenblicklich zerfloßen und mit Hinterlassung von wenig verändertem Camphor verdunsteten. Die Substitution des Wasserstoffes in dem Camphor durch Chlor oder Brom gelang Claus bei Anwendung des Phosphorsuperchlorürs oder eines Gemenges von Brom und Phosphor als Lösungsmittel des Camphors und nachherige weitere Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Lösung; eine Chlorverbindung erhielt er auf die Weise, daß er durch eine Lösung von 3 Theilen Camphor in 1 Theil Phosphorsuperchlorür 24 Stunden Chlorgas strömen ließ, wobei anfangs Wärme frei und Salzsäure entwickelt wurde, aber schon nach einigen Stunden die Einwirkung sich so sehr verminderte, daß äußere Erwärmung angewendet werden mußte; als das meiste Chlor unverändert durchging, stellte die Masse eine durchsichtige, wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von der Consistenz des canadischen Balsams dar; nach dem Schütteln mit Wasser, nachher mit einer Lösung von kohlenisaurem Natron, erhielt er ein nochmaliges Gemenge von Chlorcarnphor und Wasser und nach der Entfernung des Wassers mittels des Schmelzens im Wasserbade und raschen Durchströmens trockener Luft eine fast farblose, durchscheinende, salbenartig-ölige Substanz von angenehm aromatischem Geruch und camphorartig bitterem, hinterher scharfem und kratzendem Geschmack; sie ist neutral brennt nur bei Einwirkung einer anderen Flamme, wird bei  $+100^{\circ}$  von der Consistenz des Baumöles, zerfällt sich in höherer Temperatur unter Entwicklung verschieden gefärbter, wohlriechender, chlorhaltiger Oele, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird durch Antimonsuperchlorid erst purpurroth und dann schnell tief indigblau gefärbt; diese Verbindung ist nach Claus der Formel  $C_{10} H_{25} O_2 Cl$ , entsprechend zusammengesetzt und er betrachtet sie als  $C_{20} H_{15} O_2 Cl_3 + C_{20} H_{12} O_2 Cl_4$ , also daß eine gewisse Anzahl Wasserstoffäquivalente des Camphors durch eine gleiche Zahl Chloräquivalente vertreten werden; diese Substitution des Wasserstoffes durch Chlor in dem Camphor trieb Claus durch lang anhaltendes Einströmen von Chlorgas in die schmelzende Verbindung so weit, daß er eine der Formel  $C_{20} H_{10} O_2 Cl_6$  entsprechende Verbindung erhielt, die farblos war und die Consistenz des Waxes hatte, aber die übrigen Eigenschaften der ersten Verbindung zeigte. — Ganz ähnliche Resultate erhielt Claus durch Brom, aber ganz abweichende durch Jod; wird nämlich ein Gemenge von Camphor und Jod nach mehrtägigem Stehen bis zum Sieden erhitzt, so geht bei  $+120^{\circ}$  und bald bis  $200^{\circ}$  steigend ein flüssiger Körper über, welcher sich in der Ruhe in zwei Schichten sondert, von denen die untere eine sehr concentrirte jodhaltige Jodwasserstoffsäure, die obere ein Gemische mehrerer neuen Körper ist, welche Claus Camphin, Camphokreosot und Colophen nennt. Die beiden letzteren bleiben zurück, wenn man das rohe Del nochmals bei  $+180^{\circ}$  rectificirt; erst in höherer Temperatur gehen sie auch als ein braungrünes, dickes Del über; um sie zu scheiden, wird das über  $+180^{\circ}$  übergangene Destillat mit starker Kalilauge geschüttelt, wobei sich das Camphokreosot löst und das Colophen ungelöst bleibt und durch Destillation über Aegkalk und zuletzt über Kalium gereinigt wird. Das Colophen stellt ein dickes, gelbliches Del mit schön violettem Schimmer dar, hat einen milden Geschmack und einen sehr angenehmen Weilchengeruch, brennt mit hellleuchtender, stark rufender Flamme, ist nur

in sehr hoher Temperatur flüchtig und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Terpenthinöl, Steinöl und Camphin. Das Camphokreosot wird aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren abgetrennt und durch Destillation über Aetzalkali gereinigt; es ist gelblich gefärbt, dickflüssig, ölarartig, hat einen dem Kreosot sehr ähnlichen Geruch und Geschmack, welcher anfangs süßlich, dann beißend ist und einen kräftigen Reiz auf der Zunge erregt; es unterscheidet sich von dem Kreosot durch sein geringeres spec. Gewicht, indem es leichter als Wasser ist, verhält sich aber gegen Kali und Eiweiß wie jenes. — Das Camphin wird aus dem bei  $+ 180^{\circ}$  übergegangenen Destillat auf die Weise rein abgetrennt, daß man es nochmals rectificirt, dann mit starker Kalilauge schüttelt, das davon nicht gelöst werdende Del über ein Gemenge von Aetzalkali und Kali destillirt, das farblose Destillat einige Mal über Kalium stehen läßt und jedesmal rectificirt, bis es ganz frei von Jod ist, was man daraus erkennt, daß das Kalium blau darin anläuft. Es stellt ein farbloses, dünnflüssiges Del von 0,827 spec. Gewicht bei  $+ 25^{\circ}$  C. dar, siedet bei  $+ 167$  bis  $170^{\circ}$  C., hat einen angenehmen, dem Macisöl ähnlichen, doch auch etwas terpenthinartigen Geruch, brennt mit hellleuchtender, stark rauchender Flamme, löst sich nicht in Wasser, schwachem Weingeist, Kalilauge und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Steinöl, und ist der Formel  $C_9 H_8$  oder  $C_{10} H_8$  entsprechend zusammengesetzt. Das Camphin wird von Schwefelsäure erst in der Wärme theilweise zersetzt, von rauchender Salpetersäure aber schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und in ein nach Zimmtöl riechendes, gelbes, stickstoffhaltiges Del, bei längerer Einwirkung in ein dickes, rothes, in Aetzkali lösliches und diesem einen süßlichen Geschmack ertheilendes Del verwandelt, und von Salzsäure nicht merklich verändert; durch Chlor und Brom wird dem Camphin Wasserstoff entzogen und dagegen Chlor- oder Bromäquivalente aufgenommen; Jod wirkt unter Bildung von Jodwasserstoffsäure verharzend.

Wird der Camphor anhaltend mit Salpetersäure gekocht, so verwandelt er sich in die von Kosegarten entdeckte Camphorsäure, *Acidum camphoricum*, welche am zweckmäßigsten auf die Weise dargestellt wird, daß man in einer Retorte befindlichen Camphor mit dem Zehnfachen seines Gewichtes concentrirter Salpetersäure erhitzt, wo er beim Erwärmen anfangs zu einer dunkelgelben ölarartigen Flüssigkeit schmilzt, bei weiterer Erhitzung unter häufiger Erneuerung der Salpetersäure gänzlich verschwindet und eine saure wässrige Flüssigkeit gebildet wird, welche beim Verdampfen krystallisirte Camphorsäure hinterläßt; man löst diese in siedendem Wasser, sättigt die Lösung mit kohlensaurem Kali, wobei sich gewöhnlich eine Quantität unveränderter Camphor abscheidet, concentrirt die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdampfen und vermischt sie noch heiß mit überschüssiger Salpetersäure; beim Erkalten krystallisirt die Camphorsäure aus und wird durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die so erhaltene Camphorsäure ist ein Hydrat und krystallisirt aus Wasser in kleinen, feinblättrigen, durchsichtigen, farblosen Blättchen oder vereinigten Nadeln, schmilzt bei  $+ 170^{\circ}$  C. ohne Verlust, hat einen sauren, hintennach bitteren Geschmack, löst sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten

Delen und ist nach Malaguti der Formel  $C_{10}H_8O_3 + HO$  entsprechend zusammengesetzt, wonach ihre Bildung aus dem Camphor durch die Einwirkung der Salpetersäure dadurch erklärt wird, daß letztere 3 Aequiv. Sauerstoff abgibt, von denen sich 1 Aequiv. mit Wasserstoff, die beiden anderen Aequivalente aber mit dem zum Theil entwasserstofften Camphor verbinden. Das Camphorsäurehydrat löst sich in Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung und zerfällt bei der trockenen Destillation in Wasser, etwas Kohle und wasserfreie Camphorsäure, welche sublimirt und farblose, glänzende, lange, platte, prismatische Krystalle mit rhombischer Basis bildet, von 1,194 spec. Gewicht ist, nicht sauer reagirt, geschmacklos ist, aber beim Verschlucken im Schlunde wie die Benzoesäure Krassen verursacht, bei  $+ 217^\circ$  schmilzt, aber schon bei  $+ 150^\circ$  in schönen weißen Nadeln krystallisirt, beim Zerreiben stark elektrisch wird, sich wenig in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser löst, und daraus beim Erkalten in kleinen, weißen, wasserfreien Krystallen anschießt, und wenig löslich in kaltem, mehr in heißem Weingeist ist. Nach Malaguti bleibt sie unverändert nach zweistündigem Kochen mit Wasser, während sie nach Laurent nach mehrstündigem Kochen in Camphorsäurehydrat übergeht. Wird die wasserfreie Camphorsäure in einem Strome von Ammoniakgas destillirt, so giebt sie eine noch nicht weiter untersuchte gelbliche Flüssigkeit, welche zu einer durchscheinenden, leicht in Alkohol und Wasser löslichen Masse erstarrt und beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak entwickelt. Das Camphorsäurehydrat und die wasserfreie Camphorsäure unterscheiden sich auch in ihren Salzen wesentlich von einander; das Kali- und Natronsalz des Hydrates ist sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar, das Baryt-, Strontia-, Magnesia- und Manganorydulsalz leicht löslich und krystallisirbar und die camphorsäuren Alkalien geben mit den meisten Metallsalzen schwerlösliche Niederschläge; auch die weingeistige Lösung des Camphorsäurehydrat fällt das essigsaure Bleioryd, was die Lösung der wasserfreien Camphorsäure nicht bewirkt, und das Ammoniaksalz wirkt auch nicht auf die Salze des Kupfer-, Blei- und Silberoxydes. Die wasserfreie Camphorsäure verbindet sich bei Erwärmung mit wasserfreier Schwefelsäure unter Abscheidung von Kohlenoxydgas zu einer Doppelsäure, der Camphorschwefelsäure, welche man durch Lösen der Masse, Filtriren der Lösung und Verdampfen des Filtrates im luftleeren Raum über Schwefelsäure, wo sie krystallinisch zurückbleibt, isolirt und durch Umkrystallisiren reinigt; sie ist nach Walter der Formel  $C_{10}H_8O_3 + SO_3$  (im wasserfreien Zustand) entsprechend zusammengesetzt, wonach ihre Bildung von Walter auf die Weise erklärt wird, daß sich ein Aequiv. Kohlenstoff von der Camphorsäure trennt, welches sich mit einem Aequiv. Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Kohlenoxydgas verbindet; dieses läßt aber die Entwicklung schwefeliger Säuren unerklärlich.

Wird der Camphor in Dampfform über schwach-rothglühendem Nephalk geleitet, so erhält man nach Fremy neben anderen Zersetzungsprodukten eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit, welche so oft rectificirt wird, bis sie einen constanten Siedepunkt bei  $+ 75^\circ C.$  hat; die so gereinigte Flüssigkeit, welche Camphron genannt worden, ist farblos, leichtflüchtig, siedet bei  $+ 75^\circ$ , hat einen starken, von dem Camphor verschiedenen Geruch und ist nach Fremy der Formel  $C_{10}H_{21}O$ , nach Liebig's



Berechnung der Fremy'schen Resultate aber der Formel  $C_{30}H_{22}O$  entsprechend zusammengesetzt. — Leitet man den Camphordampf über beinahe bis zur Weißglühige erwärmten Aegkalk, so erhält man nach Fremy kein Camphron, sondern neben ölbildendem Gas und Kohlenwasserstoff im Maximum eine bedeutende Menge farbloses und reines Naphthalin, dessen Bildung dadurch erklärt wird, daß in  $C_{10}H_8O$  die Elemente von Naphthalin =  $C_8H_6$ , von 2 Aequiv. ölbindendem Gas =  $2CH_4$ , von 2 Aequiv. Kohlenwasserstoff =  $2CH_2$  und Kohlenoryd =  $CO$  enthalten sind. Leitet man hingegen Camphordämpfe über ein Gemenge von Kalk und Kali, welches in einer Röhre befindlich und bis  $300-400^\circ C.$  erhitzt ist, so werden diese nach Delalande vollständig absorbiert und kein Gas entwickelt, sondern eine eigenthümliche Säure, die Campholsäure gebildet, deren Kalisalz durch kochendes Wasser ausgezogen und durch eine Säure zerlegt wird. Die Campholsäure krystallisirt leicht aus Alkohol oder Aether, ist dem Camphor äußerlich ähnlich, weiß, unverändert sublimirbar, schmilzt bei  $+80^\circ$  und kocht bei  $+250^\circ$ , röthet schwach Lackmus, sättigt aber die Basen vollständig, löst sich nicht in Wasser, ertheilt demselben jedoch einen schwach aromatischen Geruch, leicht in Alkohol und Aether und ist im sublimirten wie im krystallisirten und geschmolzenen Zustand der Formel  $C_{20}H_{16}O_4$  entsprechend zusammengesetzt; im Silberfals enthält sie Elemente von 1 Aequiv. Wasser weniger. Wird die Campholsäure mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterworfen, so erhält man nach der Rectification ein farbloses, bei  $+135^\circ C.$  kochendes Del, das Campholen, welches der Formel  $C_{18}H_{16}$  entsprechend zusammengesetzt ist, und wird campholsaurer Kalk der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein Del, welches der Formel  $C_{19}H_{17}O$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Was das Vorkommen des Camphors betrifft, so ist nachträglich zu bemerken, daß bereits im Jahr 1838 Martius und Rücker unter dem Namen flüssiger Camphor das im Handel vorkommende rohe Del des Camphors untersuchten, welches durch Destillation der jungen Zweige der camphorführenden Bäume gewonnen werden soll. Es ist gefärbt und enthält Camphor gelöst, welchen es beim Verdunsten an der Luft krystallinisch hinterläßt; durch oft wiederholte Rectificationen erhält man ein wasserhelles, sehr dünnflüssiges Del, welches von 0,910 spec. Gew. ist, erst über dem Kochpunkt des Wassers siedet, beim Verdunsten keinen Camphor hinterläßt, das Licht stark bricht, einen starken, zwischen Camphor und Cajeputöl liegenden Geruch besitzt, sich mit Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Essigsäure und Schwefelsäure mischen läßt, Phosphor, Jod und Schwefel auflöst, mit Copalpulver zu einer festen Gallerte besteht, an der Luft Sauerstoff absorbiert und bei gelinder Erwärmung mit Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstofforydgas in Camphor, und bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure in Camphorsäure übergeht; es verbindet sich mit Chlornwasserstoffsäure zu einer schweren, wachsgelben, butterartigen, neutralen, nicht in Wasser, aber in Alkohol löslichen Substanz, welche bei der Destillation zerlegt wird. Das reine Camphoröl ist nach Martius und Macfarlane der Formel  $C_{20}H_{16}O$  entsprechend zusammengesetzt und unterschied sich demnach von dem Camphor nur dadurch, daß es 1 Aequiv. Sauerstoff weniger enthalte; durch die neueren Untersuchungen Pelouze's sind jedoch diese Resultate modificirt worden.

Pelouze untersuchte nämlich zwei Substanzen, von denen ihm die

eine als Camphor von Borneo, die andere als flüssiger Camphor durch Christison in Edinburg übergeben worden waren und die beide von Dryobalanops Camphora stammen. Der Camphor von Borneo bildet kleine Stücke weißer, durchsichtiger, sehr zerreiblicher Krystalle, ist leichter als Wasser, riecht wie der gewöhnliche Camphor und zugleich pfefferartig und schmeckt brennend wie die ätherischen Oele, schmilzt bei  $+ 198^{\circ}$ , kocht bei  $+ 212^{\circ}$  C. und destillirt constant bei dieser Temperatur ohne Veränderung über, löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und zerfällt bei gelinder Erwärmung mit wasserfreier Phosphorsäure unter Wärmeentwicklung, aber ohne Austreten irgend eines Gases, in Wasser und einen Kohlenwasserstoff, welcher wie das Terpinthindöl zusammengesetzt ist. Der Borneocamphor selbst ist der Formel  $C_{20}H_{18}O_2$  entsprechend zusammengesetzt und unterscheidet sich hiernach von dem gewöhnlichen Camphor, dem Laurineencamphor, daß er 2 Aequiv. Wasserstoff mehr enthält; wird er mit Salpetersäure von mittlerer Stärke gekocht, so bildet sich unter Entwicklung reichlicher Dämpfe eine ölige auf der Säure schwimmende Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser ein weißer Körper abgeschieden wird, der in dem Geruch und in allen übrigen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung dem Laurineencamphor entspricht welcher dadurch entstanden ist, daß dem Borneocamphor durch die Einwirkung der Salpetersäure 2 Aequiv. Wasserstoff entzogen worden sind; schon in gewöhnlicher Temperatur, aber sehr langsam, geht diese Umänderung des Borneocamphors in Laurineencamphor durch die Einwirkung der Salpetersäure vor sich; ist diese aber sehr concentrirt, so ist die Einwirkung so energigisch, daß man zur Vermeidung von Explosionen nur mit sehr kleinen Mengen operiren darf.

Der flüssige Camphor von Borneo wird durch Einschnitte in junge Bäume erhalten und ist leichter als Wasser, siedet bei  $+ 165^{\circ}$ , hat einen eigenthümlichen, dem des Terpinthindöles sich nähernden Geruch und zeigt über Chlorcalcium entwässert beinahe dieselbe Zusammensetzung, wie der durch Destillation des festen Borneocamphors mit wasserfreier Phosphorsäure erhaltene Kohlenwasserstoff; in schlecht verschlossenen Gefäßen sich selbst überlassen oxydirt er sich und geht in Laurineencamphor über.

Gerhardt hat nun später im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Bildung des Camphors aus dem Borneen (dem Kohlenwasserstoff des Baldrianöles; s. d. Art. in diesem Band) den festen Borneocamphor Borneol genannt, welcher durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure in Borneen übergehe; er fand das Borneol ganz so zusammengesetzt wie von Pelouze angegeben ist. Was die Bildung des Laurineencamphors, für den er auch die von Dumas und von Blanchet und Sell angegebene Zusammensetzung fand, aus dem Baldrianöl, dem Salbeiöl und dem flüssigen Borneocamphor betrifft, so bemerkt er, daß dieselbe keiner direkten Drydation zugeschrieben werden dürfe, sondern eine vorläufige Bildung von Borneol statifinde, indem ein hiervon freies Oel niemals Laurineencamphor gäbe; diesen letzteren selbst nennt er Camphol und das Borneol könnte der Analogie wegen Campholhydrür oder Campholwasserstoff genannt werden.

#### 6. Harze.

Als Ergänzung des zehnten und elften Abschnittes des ersten Bandes

S. 589—646 ist noch Folgendes für die einzelnen Stoffe in chemischer Beziehung nachzutragen.

Balsamum canadense und carpathicum, s. Bd. 1. S. 590 u. 591.

Balsamum Copaivae, s. Bd. 1. S. 591.

Der Copaivbalsam enthält außer dem schon in der vorigen Abtheilung beschriebenen ätherischen Oele nach Stolze zwei verschiedene Harze, die von Berzelius Alphaharz und Betaharz des Copaivbalsams genannt worden sind. Das Copaivalphaharz macht den Hauptbestandtheil des Copaivbalsams aus, indem dieser gegen 51 bis 54% davon enthält; man erhält es krystallisirt nach Schweizer, wenn man 9 Theile Copaivbalsam in 2 Theilen Ammoniak von 0,95 spec. Gewicht auflöst, das Gemische wohl untereinander schüttelt und bei 10° längere Zeit stehen läßt, wo beim allmählichen Verdunsten des Ammoniaks Harzkrystalle anschießen, die durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Es krystallisirt in deutlichen, farblosen, durchsichtigen oder durchscheinenden, sehr weichen, achtseitigen Prismen mit 4 breiteren und 4 schmäleren Seiten und zweiflächiger, sehr stumpfer Abspizung, löst sich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff und wird auch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure etwas gelöst und hieraus durch Wasser wieder gefällt; die weingeistige Lösung wird durch die weingeistigen Lösungen des essigsauren Zink-, Kupfer- und Bleiorxydes und die des Zinnchlorür gefällt. Die Verbindungen des Copaivalphaharzes mit den Alkalien sind weich und salbenartig, die mit den Erden und Metalloxyden im trockenen Zustand zerreiblich und die mit letzteren durch diese gefärbt; sie sind sämmtlich in Aether, mehr oder weniger in Alkohol und einige auch in Terpenthinöl löslich. Das Copaivalphaharz ist nach H. Rose der Formel  $C_{70}H_{30}O$  oder  $C_{40}H_{32}O$  entsprechend zusammengesetzt, hat also die chemische Constitution des Camphors und kann als das Dryd des Copaivbalsamöles oder Copaivyls betrachtet werden, weshalb es auch Copaivyharz oder Copaivylsäure genannt worden ist. — Das Copaivbetaharz ist gelblichbraun und bleibt bei der Behandlung des harzigen Rückstandes von der Destillation des Copaivbalsamöles mit kaltem Steinöl, in welchem sich das Alphaharz löst, zurück; es scheint das Produkt der Verharzung des Oeles zu sein, indem alter Balsam mehr davon enthält als frischer, ist von Salbenconsistenz, löst sich leicht in wasserfreiem Alkohol und Aether, aber nur in erwärmtem 75procentigem Weingeist und Steinöl und giebt mit Aetzkalilauge eine milchige Flüssigkeit, welche sich schon wieder in der Ruhe oder durch Verdünnung mit Wasser scheidet.

Ein Copaivharzkali ist in England unter dem Namen lösliches Copaivharz in medicinischer Anwendung und wird auf die Weise dargestellt, daß man den Copaivbalsam mit Kalilauge kocht, dann die Flüssigkeit stehen läßt, bis sie sich in zwei deutliche Schichten geschieden hat, und hierauf die obere Schicht, eine wässerige Harzseife, zur Trockene verdunstet. In dieser Form soll der Balsam sehr mild und gut wirken.

Balsamum Liquidambar, s. Bd. 1. S. 595.

Balsamum de Mecca, s. Bd. 1. S. 595.

Durch Destillation des Meccabalsams mit Wasser erhält man nach Trommsdorff das Meccabalsamöl, welches farblos und flüchtig ist, einen angenehmen Geruch und scharfen Geschmack besitzt, in Alkohol,

Aether, Steinöl und fetten Oelen löslich ist, ruhig Jod aufnimmt, durch Schwefelsäure unter dunkelrother Färbung aufgelöst und daraus durch Wasser im verharzten Zustande abgeschieden wird, bei der Behandlung mit Salpetersäure einen Moschusgeruch entwickelt und sich verharzt, und in concentrirter Essigsäure, aber nicht in den ägenden Alkalien löslich ist. — Der Rückstand von der Destillation des Oeles entläßt an starkem und warmem Alkohol das Alphaharz des Meccabalsams, Meccaalphaharz, welches beim Verdunsten des Alkohols als eine honiggelbe, durchsichtige, brüchige und leicht pulverisirbare Masse hinterbleibt, von 1,533 spec. Gewicht ist, bei + 44° weich wie Terpenthin und bei + 91° C. vollkommen flüssig wird, sich wenig in kaltem, aber leicht in heißem Alkohol und Aether, ätherischen und flüchtigen Oelen und mit dunkelrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst, durch Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht wenig angegriffen, von concentrirter aber in Drassäure und eine gelbe, salbenartige Materie verwandelt wird und sich nach Trommsdorff nicht mit Alkalien verbindet, während Berzelius derartige Verbindungen als wahrscheinlich angiebt. Das in Alkohol unlösliche Betaharz des Meccabalsams oder Meccabetaharz ist braun und sehr zähe, kann aber allmählig ausgetrocknet werden, erweicht nach dem Austrocknen bei + 100° und schmilzt vollständig bei + 112° C., hat weder Geruch noch Geschmack, löst sich nicht in Alkohol, aber in ätherischen und fetten Oelen, nicht in Schwefelsäure und Alkalien, und wird durch Salpetersäure aufgebläht, gelb und zerreiblich. Bonastre's Resultate über die Bestandtheile des Meccabalsams weichen hiervon etwas ab.

*Balsamum peruvianum*, f. B. 1. S. 597—600.

Die Bestandtheile des Perubalsams sind bereits a. a. D. angebeutet; Stolze scheid das Perubalsamöl auf die Weise, daß er 1 Theil Perubalsam genau mit 12 Theilen reinem und warmem Baumöl vermischte, wobei die größte Menge des vorhandenen Harzes ungelöst bleibt, die filtrirte ölige Flüssigkeit mit Alkohol behandelte, wodurch die Benzoësäure (angeblich) und das Perubalsamöl gelöst wird, die saure Lösung mit kohlensaurem Kali sättigte, dann mit Wasser vermischte und durch Verdunstung den Alkohol entfernte, wobei sich das Oel aus der wässerigen Lösung des benzoësauren (?) Kali abschied; es wurde mit Wasser gewaschen, zur Entfernung von etwas aus dem Baumöl aufgenommenem Glain in 70procentigem Weingeist gelöst und dann das Alkohol aus der filtrirten Lösung wieder verdunstet. Das so dargestellte Perubalsamöl ist gelblichbraun, durchsichtig, von 1,084 spec. Gewicht, verflüchtigt sich nicht an der Luft, macht Fettflecke auf Papier, ist nicht mit Wasser flüchtig, kommt für sich erhitzt bei + 125° C. zum Kochen, sein Siedepunkt steigt aber allmählig während der ganzen Destillation und es hinterbleibt zuletzt eine voluminöse Kohle, während man ein hellgelbes, sehr flüssiges, ranzig, aber nicht brenzlich riechendes, öliges Destillat erhält, welches wenig schwerer als Wasser ist. Das hellbraune Perubalsamöl hat einen eigenthümlichen balsamischen Geruch und Geschmack, brennt nur am Docht, löst sich in 75procentigem Weingeist und in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Baumöl, aber nicht in Wasser, wird von warmer Kalilauge nicht vollständig und auch von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, aus letzterer durch Wasser wieder niederschlagen, und von erwärmter Salpetersäure allmählig in eine eigen-

thümliche Säure verwandelt. Aus der Art der Bereitung dieses Perubalsamöles ersieht man schon, daß man kein reines Educt erhalten kann und man machte bald die Beobachtung, daß man nur durch vorläufige Verseifung aus dem Perubalsam, nachdem die seifenartigen Verbindungen getrennt worden sind, durch Destillation des unverseiften Theiles ein reines Del erhalten könne, worauf wir unten zurückkommen werden. Stolze schied aus dem Perubalsam noch zwei Harze, von denen wir das eine das Alphaharz, das andere das Betaharz des Perubalsams nennen wollen. Das Perualphaharz wird erhalten, indem man den Balsam in der 6fachen Gewichtsmenge Alkohol von 75% löst, wobei das Betaharz zurückbleibt, die Lösung verdunstet, den Rückstand in der 12fachen Menge warmen Baumöls auflöst, das unlösliche Alphaharz nochmals mit Baumöl behandelt, dann in 70procentigem Weingeist löst, die Lösung nöthigen Falles mit kohlensaurem Kali neutralisirt, der Mischung warmes Wasser zusetzt, den Weingeist daraus durch Verdunsten entfernt und das sich abscheidende Harz in gelinder Wärme schmilzt. Es ist dunkelbraun, schmilzt über + 100° C., hat weder Geruch noch Geschmack und löst sich nicht in Wasser, alkoholfreiem Aether, kaltem Terpenthinöl und Baumöl, aber leicht in Alkohol, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure, woraus es durch Wasser wieder abgeschieden wird; es ist auch sehr löslich in Kalilauge und durch einen Ueberschuß von dieser wird eine Verbindung von Harz und Kali abgeschieden. Das Perubetaharz bleibt beim Lösen des Balsams in 75procentigem Weingeist zurück, ist schwärzlichbraun, sehr zerreiblich, schmilzt in geringer Wärme unter Verbreitung des Geruches von Benzoe, ist geruch- und geschmacklos und löst sich in kochendem absolutem Alkohol, die Lösung trübt sich jedoch beim Erkalten; in Aether, Terpenthinöl und Baumöl ist es nicht löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, von Salpetersäure zersezt und von alkalischen Laugen in der Wärme gelöst, durch Säuren aber wieder abgeschieden.

In neuerer Zeit ist das Perubalsamöl ein Gegenstand der Untersuchungen von Richter, Plantamour und Fremy gewesen. Ersterer verseifte 4 Theile Perubalsam durch 1 Theil Kali und 1 Theil Wasser und löste die gebildete seifenartige Masse in 5 Theilen Wasser, wobei sich ein schweres Del abschied; dasselbe ist gelblich, von sehr hohem Kochpunkt, läßt sich nicht ganz ohne Zersezung destilliren, giebt ein Destillat, welches nach der Behandlung mit Kalilauge in einiger Zeit einen Geruch nach Bittermandelöl annimmt, der auch durch rauchende Salpetersäure entwickelt wird, und zerfällt nach anhaltendem Schütteln mit 75procentigem Weingeist in zwei verschiedene Oele, von denen Richter das in Weingeist lösliche Del Myriospermin, das unlösliche aber Myrorilin nennt; letzteres wird durch wiederholtes Schütteln mit Weingeist von allem Myriospermin befreit, dann in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung dem Gefrierpunkt ausgesetzt, wo sich noch etwas braunes Del abscheidet, dann mit Wasser vermischt und die Flüssigkeit an der Luft der Verdunstung überlassen; das sich bei + 6° C. auscheidende Myrorilin krystallisirt in talgartigen, rosettenartig zusammengehäuften Massen, hat ein spec. Gewicht von 1,111 und verwandelt sich bei der Behandlung mit Kalilauge in Myrorilinsäure, welche aber mit der Zimmtsäure identisch ist. Die weingeistige Lösung des Myriospermins wird verdunstet, wobei sich dieses in Form eines wenig gefärbten, das Licht stark brechenden Oeles von 1,090 spec. Gewicht

abscheidet; aus seiner Lösung in 75procentigem Weingeist scheidet es sich bei — 10 bis 16° C. in feinen, zusammengehäuften Nadeln ab, welche Alkohol enthalten; durch Behandlung des Myriospermins mit weingeistiger Kalilauge bildet sich eine eigenthümliche Säure, die Myriosperminsäure, welche sich durch ihre Sättigungscapacität wesentlich von der Zimmtsäure unterscheidet; sie krystallisirt in Schüppchen, ist zum Theil sublimirbar und bildet mit Kali ein undeutlich krystallinisches, in Alkohol lösliches Salz. — Richter untersuchte auch die durch Verseifung des Perubalsams erhaltene, von dem Del getrennte, alkalische Flüssigkeit; er zerlegte dieselbe durch Salzsäure und behandelte den Niederschlag mit kochendem Wasser, wodurch Benzoesäure (was jedoch Zimmtsäure ist), Myrorilinsäure und Myriosperminsäure gelöst werden, während zwei durch ihre Löslichkeit in Alkohol sich unterscheidende Harze zurückbleiben. Durch Verdampfen der mit Salzsäure gefällten Flüssigkeit erhielt er einen Rückstand, aus dem Aether ein braunes, nach Vanille riechendes, durch Kali sich verharzendes Del, das Perubalsamaromin, und nachher, nachdem der in Aether unlösliche Theil mit Wasser ausgekocht worden ist, siedender Alkohol eine beim Erkalten in kleinen, weißen, durch Schwefelsäure roth werdenden Nadeln krystallisirende Substanz, das Myroroin, auszieht.

Plantamour untersuchte das durch Verseifung des Perubalsams mit überschüssigem Kali sich abscheidende, durch Schütteln mit Wasser, Verdampfen des Wassers, mehrmaliges Auflösen in Alkohol und durch Digestion mit Chlorcalcium gereinigte Del und fand, daß dasselbe durch Rectification nicht in verschiedene Oele zerlegt wird, mit Chlor und Ammoniak Verbindungen giebt, der Formel  $C_{32}H_{15}O_4$  entsprechend zusammengesetzt ist und bei der Behandlung mit geistiger Kalilösung eine krystallinische, hellgelbe, wohlriechende Seife giebt, welche durch Destillation in ein schweres, weißes, stark lichtbrechendes Del und einen salzartigen Rückstand zerfällt, der bei der Zerlegung durch Salzsäure Cinnamylsäure giebt. Fremy, welcher diese Resultate bestätigte, hat die Untersuchung hierüber noch weiter ausgedehnt; er nennt das beim gelinden Erwärmen von 2 Raumtheilen Perubalsam mit 3 Theilen Negkalilauge von 1,3 spec. Gewicht sich oben abscheidende gelbe oder gelbbraune, durch Destillation farblos darzustellende Del Cinnamein und fand es nahe der Formel  $C_{144}H_{65}O_{20}$  entsprechend zusammengesetzt; den bei der Behandlung mit wässriger Kalilauge und nachheriger Destillation sich abscheidenden öligen Körper nennt er Peruwin, welches farblos, leichter als Wasser, von starkem Lichtbrechungsvermögen und der Formel  $C_{56}H_{25}O_4$  entsprechend zusammengesetzt ist, wonach seine Entstehung aus dem Cinnamein so erklärt wird, daß dieses,  $= C_{144}H_{65}O_{20}$ , die Elemente von 2 Aequiv. Wasser aufnimmt und in 6 Aequiv. Zimmtsäure  $= 6 C_{18}H_7O_5$  und in Peruwin  $= C_{56}H_{25}O_4$  zerfällt. Wird die Auflösung des Peruöles mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat vermischt, so erstarrt sie augenblicklich zu einer glimmerartigen Masse von cinnamylsaurem Kali und die Masse giebt nach Entfernung des Wassers bei der Destillation mit Wasser anfangs ein klares, farbloses Del, welches schwerer als Wasser ist und seiner Zusammensetzung und chemischem Verhalten nach Zimmtsäureäther ist, und zuletzt Peruwin; wird hingegen das Cinnamein mit trockenem Kalihydrat erhitzt, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung nur Zimmtsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Cinnamein in

einen braunen harzartigen Körper und durch Chlor in Chlorbenzoyl und eine chlorfreie öartige Flüssigkeit verwandelt. — Bei  $-3^{\circ}$  C. scheidet sich aus dem Cinnam ein eine Substanz in Krystallen ab, welche neutral, in Alkohol und Aether löslich und nach Fremy ganz so wie das von Dumas untersuchte Zimmtöl oder Cinnamylwasserstoff zusammengesetzt ist.

Balsamum Storacis, s. Bd. 1. S. 600.

Der flüssige Storax ist zuerst von Bonastre genauer untersucht worden; bei der Destillation mit Wasser giebt er nur schwierig das ätherische Storaxöl ab, welches farblos und durchsichtig ist, den eigenthümlichen Geruch des Storaxes besitzt und unangenehm scharf und brennend schmeckt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in allen Verhältnissen in Aether löst und bei  $0^{\circ}$  erstarrt, bis 3 bis  $4^{\circ}$  C. erwärmt, aber theilweise wieder flüssig wird und eine stearoptenartige Substanz hinterläßt; das isolirte flüssige Del ist nach Henry im Kohlenwasserstoff, der nach den gefundenen Resultaten der Formel  $C_8H_8$  entsprechend zusammengesetzt wäre. In der von der Bereitung des Dels mit dem Harz zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit fand Bonastre eine Menge einer gelben, extraktartigen Materie und eine in vierseitigen Prismen krystallisirende, farblose, nach Anthoxanthum odoratum riechende und schmeckende, wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol lösliche Substanz, von der jedoch nicht angegeben ist, ob sie schmelzbar und flüchtig, vielleicht auch nur nicht verflüchtigtes Stearopten sei. Das bei der Destillation mit dem Wasser zurückbleibende Harz wird durch kalten Alkohol von 0,855 spec. Gewicht in ein lösliches und unlösliches Harz geschieden; die Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein weiches, an den Fingern klebendes Harz; das in kaltem Alkohol unlösliche Harz ist von Bonastre Styraein benannt worden; es löst sich in kochendem Alkohol und krystallisirt hieraus beim Erkalten in vierseitigen, nach Vanille riechenden Prismen, welche Wachstconsistenz haben, schon unter  $+100^{\circ}$  schmelzen, neutral sind, sich nicht in Wasser lösen und nach den Resultaten der von Henry angestellten Untersuchung der Formel  $C_{10}H_{10}O_2$  entsprechend zusammengesetzt sind.

In neuerer Zeit hat sich Simon mit der Erforschung der chemischen Verhältnisse des Styraeoles und des Styraeins beschäftigt. Er destillirte den Storax entweder bloß mit Wasser oder unter Zusatz von 1,5 krystallisirtem kohlen saurem Natron auf 2 Storax und erhielt je nach der Frische und Qualität desselben verschiedene Menge des ätherischen Deles, welches im frisch destillirten Zustand wasserhell ist, das Licht stark bricht, den Geruch des Storax besitzt, sich in Alkohol und Aether löst und an der Luft nach mehreren Monaten zu einer gallertartigen, nicht mehr in Alkohol, Aether und Terpenthinöl löslichen und nicht ohne Zersetzung flüchtigen Masse erstarrt. Simon nennt das flüchtige Del Styrol, die daraus entstehende zähe Masse aber Styroloryd; das Styrol ist zu Folge der von Marchand angestellten Untersuchung der Formel  $C_8H_8$  entsprechend oder dem Benzin gleich zusammengesetzt und wird durch Salpetersäure in ein Harz verwandelt, welches nach dem Waschen bei der Destillation mit Wasser ein dem Zimmtöl ähnlich riechendes, sehr scharfes, die Haut stark reizendes und röthendes Del giebt, das beim Abkühlen krystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen rhombischen Prismen, welche durch die Abstumpfung der scharfen Seitenkanten als Tafeln erscheinen, anschießt und Nitrostyrol benannt worden ist; zugleich bildet sich Benzoesäure

und Blausäure, Das Styroloryd zeigt diese Anwandlung durch Salpetersäure nicht. — Das Styracin erhält man nach Simon aus der rückständigen, alkalischen Flüssigkeit von der Destillation des Styroles, und wird von dem gebildeten, zimmtsäuren Natron so viel wie möglich durch Abwaschen mit Wasser befreit; man löst das zurückbleibende Harz in der 18- bis 20fachen Menge kochendem Alkohol, destillirt von der filtrirten Flüssigkeit  $\frac{2}{3}$  ab, wäscht das beim Erkalten sich abscheidende krystallinische Pulver mit kaltem Alkohol ab, löst es dann in Aether, wobei eine geringe Menge einer Verbindung von Styracin mit Natron hinterbleibt, destillirt von der Lösung den Aether ab und löst den Rückstand nochmals in kochendem Alkohol, bei dessen Erkalten und freiwilligem Verdunsten das Styracin rein austrystallisirt; es bildet schöne, weiße, haarförmige Krystalle, schmilzt bei  $+50^{\circ}\text{C}$ ., ist neutral und löst sich nicht in Wasser, aber in 22 Theilen kaltem und 3 Theilen kochendem Alkohol und 3 Theilen kaltem Aether; die mit 6 bis 8 Theilen heißem Alkohol bereitete Lösung opalisirt beim Erkalten, wird aber auf Zusatz von Zimmtsäure, Essigsäure oder Schwefelsäure wieder hell. Das Styracin ist nach Marchand der Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_2$  entsprechend zusammengesetzt; wird es mit Salpetersäure der Destillation unterworfen, so gehen Benzoylwasserstoff und Blausäure über und im Rückstand finden sich Benzoësäure, Kohlenstoffsäure und Harz, und bei der Destillation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird ebenfalls Benzoylwasserstoff gebildet. Wird das Styracin mit Kalkhydrat der Destillation unterworfen, so erhält man ein wie das Benzin und Cinnomonin zusammengesetztes Del, welches aber in seinen Eigenschaften wesentlich von beiden Stoffen verschieden ist. Bei der Destillation des Styracins oder auch der bei der Destillation des flüssigen Storaxes zurückbleibenden Harzmasse mit concentrirter Aegkalilauge erhält man ein schwerflüchtiges Del, welches im letzteren Falle durch Sättigen des milchigen Destillates mit Kochsalz abgetrennt und durch Behandlung mit Chlorcalcium und nachherige Rectification für sich gereinigt werden muß. Simon nennt es Styracou; es ist schwerer als Wasser, siedet bei  $+220^{\circ}\text{C}$ . und löst sich in 90 bis 100 Theilen kaltem und 30 Theilen kochendem Wasser.

Balsamum toluatanum, s. Bd. 1. S. 601.

Der Tolu balsam enthält nach Fremy dieselben Bestandtheile, wie der Perubalsam, was zum Theil durch die späteren Untersuchungen Deville's bestätigt worden ist. Dieser erhielt durch Destillation des Tolu balsams mit  $\frac{3}{4}$  Wasser und öfteres Ersetzen des Wassers durch das wässerige, vom Del getrennte Destillat das Tolu balsamöl, welches sich sehr leicht in Wasser löst, sonst von dem specifischen Gewicht des Wassers ist und durch fraktionirte Destillation in einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, das Tolen, in Benzoësäure und Cinnamein zerfällt; ersteres erhält man, wenn das Tolu balsamöl längere Zeit bei  $+160^{\circ}\text{C}$ . erhitzt und das erhaltene Destillat über schmelzendem Kalkhydrat rectificirt wird; es kocht bei  $+170^{\circ}\text{C}$ ., hat in Dampfform ein specifisches Gewicht von nahe 5,7 und ist der Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  entsprechend zusammengesetzt. Von der bei der Destillation des Tolu balsamöles später auftretenden Benzoësäure weiß Deville nicht zu sagen, ob sie nur mechanisch durch die Wasserdämpfe mit übergerissen worden oder ein Bildungsprodukt aus einem dem Benzoylwasserstoff isomeren Körper ist. Auch erhielt er bei  $180^{\circ}\text{C}$ . aus dem Tolu balsamöl ein Destillat, welches aus 84,90 Kohlenstoff, 11,83 Wasserstoff



und 3,27 Sauerstoff bestand und demnach ein Tolenhydrat zu sein scheint. Wird das Tolubalsamöl für sich der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so setzt es erst Benzoësäure ab, verharzt sich dann und wird fest. — Das Tolubalsamharz schied Deville auf die Weise ab, daß er den Balsam in sehr verdünnter Kalilauge auflöste, der dabei sich abscheidende Tolen durch Fließpapier wegnahm, dann einen anhaltenden Strom von Kohlenensäuregas durch die Flüssigkeit streichen ließ, den Rest der Kaliverbindung durch Chlorcalcium niederschlug, wobei zimmtsäures und benzoësäures Kali gelöst bleiben, den Niederschlag durch Salzsäure zerlegte und das abgetrennte Harz zur Entfernung von Del in wenig Alkohol löste und die geistige Lösung durch Wasser fällte. Es ist ein rosenrothes Pulver, welches seine Farbe leicht verändert, sehr hygroskopisch ist, durch rauchende Salpetersäure entzündet wird und der Formel  $C_{14}H_{10}O_2$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Wird der bei der Destillation des Balsams mit Wasser bleibende harzige Rückstand erst an der Luft so lange erhitzt, bis er ruhig fließt, dann aber in einer geräumigen Retorte der trockenen Destillation unterworfen, so geht anfangs eine große Menge Benzoësäure und etwas Zimtsäure in flüssiger, aber bald in den festen Zustand übergehender Form über, worauf die Destillation eine Zeitlang aufhört, bis bei stärkerer Erhitzung unter anfänglicher Entwicklung von Kohlenensäure und Kohlenoxyd eine schwere, farblose, ölarartige Flüssigkeit übergeht und endlich ein aufgeblähtes und deshalb nicht mehr zersezbares Gemenge von Harz und Kohle zurückbleibt. Dieses Del besteht nach Deville aus Benzoësäureäther und einem flüchtigeren Kohlenwasserstoff, den er Benzoën nennt. Dieses wird auf die Weise isolirt, daß man die gesammte ölige Flüssigkeit bis  $+180^{\circ}C.$  erhitzt und das bei dieser Temperatur übergehende Del erst für sich und dann über Natrium bei  $+130$  bis  $140^{\circ}C.$  rectificirt und durch Chlorcalcium entwässert. Das Benzoën stellt eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit dar, welche bei  $+180^{\circ}C.$  von 0,87 specifisch. Gewicht ist, bei  $+108^{\circ}C.$  siedet und sich vollständig versüchtigt, fast ganz wie Benzin riecht, sich gar nicht in Wasser, wenig in Alkohol und leicht in Aether löst, in Dampfform von Kalifalk in der Glühhitze nicht zersezt wird, durch Salzsäure keine Veränderung erleidet und der Formel  $C_{14}H_{10}$  entsprechend zusammengesetzt ist. Deville hat genau das Verhalten des Benzoëns gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor untersucht und fand hierbei die größte Analogie desselben zum Benzin; er erhielt nämlich durch rauchende Schwefelsäure die Benzoënschwefelsäure,  $= C_{14}H_{10}S_2O_2$  im wasserfreien Zustand, welche eine weiße, blätterig-krySTALLINISCHE, sehr hygroskopische, leicht schwarz werdende Masse bildet, und neben dieser Säure ein durch Wasser fällbares sehr glänzend krySTALLINISCHES Pulver, welches wahrscheinlich dem Sulfobenzid analog ist und dann der Formel  $C_{14}H_{10}SO_2$  entsprechend zusammengesetzt wäre; durch Einwirkung rauchender Salpetersäure bildet sich Nitrobenzoën  $= C_{14}H_{10}NO_2$ , welches eine farblose Flüssigkeit von 1,18 spec. Gewicht ist, bei  $225^{\circ}$  kocht und mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes flüchtig ist, nach bitteren Mandeln riecht, in Kalilauge mit rother Farbe löslich ist und durch Salzsäure daraus ein braunes Pulver niedergeschlagen wird; beim Destilliren der geistigen Nitrobenzoënlösung mit geistiger Kalilösung geht ein dem Azobenzid analoges, röthliches Del über; durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure entsteht das Bin Nitrobenzoën

=  $C_{14}H_8N_2O_8$ , welches in langen, glänzenden, prismatischen Nadeln krystallisirt, bei  $+71^\circ C$  schmilzt, beim Erkalten zu einer sehr harten Masse von strahligem Bruche erstarrt, in höherer Temperatur flüchtig ist und bei  $+300^\circ$  unter theilweiser Zersetzung kocht, in Wasser gar nicht löslich ist, in Kalilauge gelöst und daraus durch Säuren als braunes Pulver niedergeschlagen wird und in Salpetersäure gänzlich unveränderlich ist. Durch die Einwirkung des Chlors entstehen unter verschiedenen Einflüssen verschiedene Verbindungen: Einfach Chlorbenzoën =  $C_{14}H_7Cl$ , ist farblos, sehr flüchtig, siedet bei  $+170^\circ C$  und ist unzersezt flüchtig; Chlorbenzoënis =  $C_{14}H_6Cl_2$ , ist noch nicht isolirt worden; Chlorwasserstoffsaures Chlorbenzoënis =  $C_{14}H_5Cl_2 + HCl$ , ist farblos, sehr flüchtig, jedoch nicht ohne Salzsäurebildung flüchtig; doppeltchlorwasserstoffsaures Chlorbenzoënis =  $C_{14}H_4Cl_3 + 2HCl$ , ist krystallisierbar; Chlorbenzoënyl +  $C_{14}H_3Cl_4$ , ist seidenartig krystallinisch; andere farblose und durchsichtige Krystalle waren der Formel  $C_{14}H_8Cl_6$  entsprechend zusammengesetzt.

Terebinthina, s. Bd. 1. S. 602.

Die verschiedenen Arten des Fichten- und Tannenharzes bestehen der Hauptsache nach aus zwei krystallisirbaren Harzen, die sich wie Säuren verhalten; im Colophon findet sich noch ein drittes und in dem von Pinus maritima stammenden Terpenthin von Bordeaux nach Laurent noch ein viertes saures Harz.

Das krystallisirbare Harz des Colophons (nach H. Rose), Betaharz des Colophons (Berzelius) oder die Sylvinsäure wurde von Unverdorben entdeckt und findet sich mit Pininsäure und Terpenthinöl im gewöhnlichen Fichtenterpenthin und mit Pininsäure und Colopholsäure im Colophon. Man stellt die Sylvinsäure auf die Weise dar, daß man Colophon im zerriebenen Zustand mit 60procentigem Weingeist zu einem ganz gleichförmigen Brei anrührt, den man einige Zeit der Ruhe überläßt, wobei sich unreine Sylvinsäure in gelben Flocken abscheidet, die von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, noch einige Male mit 60procentigem Weingeist ausgewaschen und dann in siedend heißem Alkohol von 80% gelöst werden; die noch heiße Flüssigkeit wird mit so viel Wasser vermischt, daß sich ein Theil des Harzes ausscheidet, welches in Gestalt brauner Tropfen zu Boden fällt und nachher die hiervon getrennte Flüssigkeit weit heller erscheinen läßt; sie erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche ausgepreßt und der Rückstand wieder in 80procentigem Weingeist gelöst, ein Theil des Harzes wiederum durch Wasser niedergeschlagen und dann die hiervon abgegoffene Flüssigkeit der Krystallisation überlassen wird, welche Operation man zur vollkommenen Entfärbung der Krystalle noch einmal wiederholt. Die Sylvinsäure krystallisirt in großen, zu Büscheln vereinigten, rhombischen Tafeln, die gewöhnlich so dünn sind, daß sich ihre Seitenflächen nicht erkennen lassen und nach Unverdorben vierseitige rhombische, mit vier Flächen zugespitzte Prismen darstellen, verliert bei  $+100^\circ$  erhöht nichts vom Gewicht, schmilzt bei  $+152^\circ C$ , wird aber erst in höherer Temperatur vollkommen flüchtig und in noch höherer zersetzt, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist von 72%, leicht in absolutem Alkohol und Aether, ätherischen, fetten und brenzlichen Oelen und kalter Schwefelsäure, läßt sich aus den Oelen nicht krystallinisch abscheiden und wird aus der schwefelsauren Lösung als Pininsäure niederge-

schlagen; die ätherische und weingeistige Lösung reagirt sauer. Die basischen Drybe verbinden sich mit der Sylvinsäure zu den sylvinsäuren Salzen; das sylvinsäure Kali löst sich in Terpenthinöl und Steinöl und kann aus dieser Lösung krystallisirt erhalten werden; die übrigen lösen sich in absolutem Alkohol und Aether, das Magnesiakalz schon in Alkohol von 72%, wodurch es sich von der pininsäuren Magnesia unterscheidet. Die Sylvinsäure ist nach H. Rose der Formel  $C_{20}H_{16}O_2$  entsprechend, also wie der Laurineencamphor, nach Trommsdorff aber der Formel  $C_{16}H_{12}O_2$  entsprechend zusammengesetzt.

Das nicht krystallisirbare Harz des Colophons (nach H. Rose), Alphaharz des Colophons (Berzelius) oder die Pininsäure wurde ebenfalls von Unverdorben entdeckt und wird auf die Weise erhalten, daß man Terpenthin oder Colophon mit Alkohol von 72% erschöpft, wobei fast alle Sylvinsäure (s. oben) ungelöst bleibt, die weingeistige Lösung mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd fällt, den Niederschlag auswäscht, in warmem Wasser aufnimmt und durch die hinreichende Menge Salzsäure zerlegt, die ausgeschiedene Pininsäure aber durch Kochen mit Wasser reinigt. Sie ist nur dann farblos, wenn man sie aus weißem Terpenthin darstellt, sonst aber immer mehr oder weniger durch Colopholsäure gefärbt, nicht krystallisirbar, hart, spröde, von 1,07 spec. Gewicht, geruchlos, von schwach bitterem Geschmack, zerfällt bei der trockenen Destillation unter Bildung von viel Colopholsäure, löst sich nicht in Wasser, verwandelt sich aber beim längeren Kochen damit in ein trübes Hydrat, wird von Alkohol, Aether, Steinöl und Terpenthinöl zu sauer reagirenden Flüssigkeiten gelöst, verhält sich gegen Schwefelsäure und Salpetersäure wie die Harze, zerfällt in der Wärme die kohlen-säuren Salze und bildet mit den basischen Dryden Verbindungen, die sich von den sylvinsäuren Salzen durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol unterscheiden, namentlich die pininsäure Magnesia, welche darin vollkommen unlöslich ist. Die Pininsäure ist nach Blanchet und Sell der Formel  $C_{20}H_{16}O_2$  entsprechend, also wie die Sylvinsäure und der Laurineencamphor, nach Liebig aber der Formel  $C_{20}H_{15}O_2$  entsprechend zusammengesetzt. In Beziehung auf die Entstehung dieser beiden isomeren Säuren kann man entweder sagen, sie seien bloße Drydationsstufen des Terpenthinöles oder, wenn man die wasserstoffärmere Formel als die richtige annimmt, daß sie aus  $C_{20}H_{16}$  durch Aufnahme von 5 Aequiv. Sauerstoff entstehen, von denen 1 Aequiv. sich mit 1 Aequiv. Wasserstoff zu Wasser verbindet und als solches abscheidet.

Die Colopholsäure oder das Gammaharz des Colophons (Berzelius) ist in dem Colophon enthalten und findet sich hier in verschiedener Menge, je nach der Temperatur, bei der dieses umgeschmolzen und wobei die Colopholsäure erzeugt wurde; unterwirft man Pininsäure der trockenen Destillation, bis  $\frac{1}{3}$  übergegangen ist, so besteht das Destillat aus Colopholsäure, welche sich von der Pininsäure durch ihre braune Farbe, Schwerlöslichkeit in 67procentigem Weingeist und ihre größere Affinität zu den Salzbasen unterscheidet; die colopholsäuren Salze gleichen jedoch den pininsäuren Salzen.

Die Pimarsäure wurde von Laurent in dem von Pinus maritima stammenden Terpenthin von Bordeaux aufgefunden; man zieht diesen durch ein Gemische von 5 Theilen Alkohol und ein Theil Aether aus, läßt

die Lösung verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Alkohol um, wo die Pimarsäure in mikroskopischen, 4- bis 6seitigen Prismen anschießt; sie wird durch Schmelzen in Alkohol löslicher und hat dieselbe Zusammensetzung wie die vorigen Harzsäuren, deren Eigenschaften sie auch im Wesentlichen zeigt; wird sie im luftleeren Raume der trockenen Destillation unterworfen, so verwandelt sie sich in die Pyromarsäure, welche sehr löslich in Alkohol ist, daraus in dreiseitigen Tafeln krystallisirt und mit Bleioxyd ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes Salz bildet, aber dieselbe Zusammensetzung wie die vorige Säure hat. Wird die Pimarsäure längere Zeit aufbewahrt, so wird sie undurchsichtig und geht in amorphe Pimarsäure über, welche zwar noch dieselbe Zusammensetzung hat, aber aus Alkohol nicht mehr krystallisirt; wird die Pimarsäure hingegen vorsichtig mit Schwefelsäure gemischt und daraus nach 24 Stunden durch Wasser gefällt, so krystallisirt sie auch nicht mehr aus Alkohol, enthält aber nun die Elemente von nahe 1 Aequiv. Wasser und ist demnach Pimarsäurehydrat. Behandelt man die Pimarsäure längere Zeit mit Salpetersäure, so verwandelt sie sich in Azomarsäure, welche dadurch entstanden ist, daß die Pimarsäure 4 Aequiv. Wasserstoff verloren, dagegen 1 Aequiv. Stickstoff und 6 Aequiv. Sauerstoff aufgenommen hat. Bei der Destillation der Pimarsäure unter gewöhnlichem Luftdruck bildet sich ein indifferentes Körper, das Pimaron, welches die Elemente von 1 Aequiv. Wasser weniger enthält, an der Luft aber nach und nach eine solche Veränderung erleidet, daß er sich wieder mit Basen verbindet.

Als Tannensäure will Baup in dem Harze von *Pinus Abies* ein ganz besonderes saures, in quadratischen Tafeln krystallisirendes und in Alkohol lösliches Harz gefunden haben.

Nach Berlin findet sich in der schwedischen Provinz Noorland in Höhlungen von *Pinus Abies* ein Harz, welches von den Bauern gekaut und deshalb Kauharz genannt wird; es enthält ein vom Terpenhinöl verschiedenes, wohlriechendes ätherisches Del, Harze, die auch wiederum von dem aus demselben Baume ausickernden, gewöhnlichen Harze verschieden sind, und eine neue, durch Wasser ausziehbare und krystallisirbare Säure; nähere Angaben fehlen noch hierüber. — Schrötter unterwarf das Föhrenharz und Fichtenharz der elementaren Zerlegung und fand die von den Stämmen abgefondert werdenden, möglichst reinen Stücke ganz gleichartig, nämlich der Formel  $C_8 H_8 O$  entsprechend zusammengesetzt. Drückt man diese Zusammensetzung durch  $5C_8 H_8 O = C_{40} H_{40} O_5$  aus, so ersieht man, daß diese Harze sich von der Sylvinensäure und Pininsäure bloß durch ihren größeren Sauerstoffgehalt unterscheiden.

Nach Johnston besteht das Harz aus *Pinus Abies* oder der gemeine Weihrauch aus zwei sauren Harzen; das eine ist leicht in kaltem Weingeist löslich, schmilzt bei  $+100^\circ C.$  und ist der Formel  $C_{10} H_{20} O_6$  entsprechend zusammengesetzt; das andere ist schwierig in Weingeist löslich, schmilzt bei  $+145^\circ C.$  und ist der Formel  $C_{10} H_{20} O_8$  entsprechend zusammengesetzt; die weingeistige Lösung beider Harze wird durch geistige Bleizuckerlösung gefällt.

Das von Caillot angegebene Abietin (s. Bd. 1. S. 602) ist Colopholsäure.

Wird das Fichtenharz nach Fremy so lange bei einer Temperatur erhalten, welche zum Sieden hinreichend ist, so bekommt man anfangs Terpen-

thinöl, später aber etwas Wasser und ein gelbliches consistentes Del; sammelt man letzteres für sich auf und rectificirt man es mehrere Male, so erhält man ein dickflüssiges, farbloses Del, welches er Resine in genannt hat; es ist geruch- und geschmacklos, siedet bei  $+250^{\circ}\text{C.}$ , brennt wie ein fettes Del, jedoch mit etwas mehr rufsender Flamme, löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Aether, reducirt im Kochen Bleioryd und wird von Kalilauge nicht angegriffen, von Salpetersäure aber verharzt; es ist der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt, weshalb Fremy annimmt, daß das Harz  $= \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$  bei der Einwirkung der Wärme in diesen Körper und Wasser zerfalle, was jedoch ein Irrthum sein muß.

Pelletier und Walter untersuchten auch das in einer Gasfabrik zu Paris bei der Zersetzung des Harzes aus *Pinus maritima* über glühenden Coaks sich bildende Del, welches bei der fractionirten Destillation in drei verschiedene Substanzen zerfällt, die technische Anwendung gefunden haben. Das rohe Del fängt nämlich bei  $+130^{\circ}$  an zu sieden und dieser Siedpunkt steigt nach und nach auf  $+160^{\circ}$ , wo die Destillation und das Sieden nachlassen; das hierbei erhaltene Destillationsprodukt wird *Vive Essence* genannt; die Temperatur steigt dann sehr bald auf  $+280^{\circ}$ , wobei die Destillation und das Sieden aufs Neue beginnen und bis auf  $+350^{\circ}$  gesteigert wird; das Produkt heißt *Huile fixe*; dann wird die Vorlage gewechselt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis nur noch Kohle übrig bleibt; das Produkt heißt *Matière solide* oder *grasse*.

Die *Vive Essence* ist dünnflüssig, gelbroth, von starkem Geruch und röthet Lackmus; sie siedet bei  $+130^{\circ}\text{C.}$ , wobei der Siedpunkt lange stehen bleibt, bis er nach und nach auf  $+160^{\circ}\text{C.}$  steigt, bei welcher Temperatur endlich das Sieden und Destilliren aufhören; bei weiterer Erhitzung beginnen Sieden und Destilliren wieder bei  $+170^{\circ}$ , welche Temperatur allmählig auf  $220^{\circ}$  steigt, worüber endlich Naphthalin übergeht und eine pechartige Masse zurückbleibt. Die beiden flüssigen Destillate, nämlich das zwischen  $130$  und  $160^{\circ}$  und das zwischen  $180$  und  $220^{\circ}\text{C.}$  übergehende Del geben, jedes für sich aufgesammelt und durch abwechselnde Behandlung mit Kalilauge und Schwefelsäure gereinigt, zwei constant siedende Destillationsprodukte, von denen das aus dem flüchtigeren Dele *Retinnaphtha* und das aus dem minder flüchtigen Dele *Retinyl* genannt worden ist. — Die *Retinnaphtha*, oder nach Berzelius die *Harznaphtha* ist ein farbloses, klares Del, bricht das Licht stark, wird durch dessen Einfluß nicht verändert, ist von  $0,86$  und in Dampfform von  $3,23$  spec. Gewicht, siedet constant bei  $+108^{\circ}\text{C.}$ , destillirt unverändert über, erstarrt nicht bei  $-20^{\circ}\text{C.}$ , hat einen angenehmen Geruch und stechenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, nimmt Harze und in der Wärme auch Schwefel auf, welcher beim Erkalten in blasgelben, farrenkrautähnlichen Vegetationen auskrystallisirt, wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlor nur gelb, löst Jod mit rother Farbe auf, kann ohne Zersetzung über Schwefelsäure rectificirt werden und ist der Formel  $\text{C}_8\text{H}_8$  entsprechend und demnach wie das Benzöen zusammengesetzt. Durch kochende Salpetersäure wird die *Harznaphtha* unter Entwicklung rother nach Blausäure riechender Dämpfe in eine eigenthümliche Säure verwandelt, die beim Erkalten in weißen, warzenförmigen, theilweise sublimirbaren, wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslichen, aber noch nicht weiter untersuchten Körnern heraus-

krystallisirt und vielleicht dem Binitrobenzoën analog zusammengesetzt ist. Kochende Harznaphtha verbindet sich nur schwierig mit Chlor zu einer schweren, ölarartigen, gelbbraunen, stark und stechend, rettigartig riechenden, die Augen zum Thränen reizenden, brennend schmeckenden, nur schwierig mit grünesäurter rother Flamme brennenden, durch Destillation zerlegt werdenden Flüssigkeit; eine analoge Flüssigkeit bildet sich auch beim wiederholten Abdestilliren eines Gemisches von Harznaphtha und Brom; beide Verbindungen werden durch Waschen mit Wasser und durch Austrocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raum gereinigt. — Das Retinyl oder nach Berzelius das Harzöl, ist schwieriger zu reinigen, muß von der sie begleitenden Harznaphtha durch längere Erhitzung bis zu  $140^{\circ}$  befreit und zuletzt einige Male über Kalium rectificirt werden; es ist klar und farblos, weniger leichtflüchtig als die Harznaphtha, in flüssiger Form von 0,87, in Dampfform von 4,244 spec. Gewicht, kocht und destillirt constant bei  $+150^{\circ}$  C., hat einen von der Harznaphtha abweichenden Geruch und einen mehr brennenden, mit etwas Bitterkeit vermischten Geschmack, ist in Alkohol, Aether und Brom löslich, löst Jod und Schwefel, so wie auch Harze und ist der Formel  $C_{10}H_{8}$  entsprechend zusammengesetzt; durch Kochen mit Salpetersäure werden salpetrige Säure und Blausäure entwickelt und beim Erkalten scheiden sich fettartige, mit rother Farbe in Kalilauge lösliche Flocken ab; die Chlorverbindung, welche ebenfalls nur in der Wärme gebildet wird, hat einen schwächeren und von der der Harznaphtha ganz abweichenden Geruch.

Das Huile fixe ist ein dickes, ölarartiges Liquidum von braungelber Farbe mit blauem Schein und scheidet bei der Behandlung mit Kalilauge von  $41^{\circ}$  Beaumé, welche Kreosot, Essigsäure und eine bituminöse Substanz auszieht, ein Gemische von Harznaphtha, Harzöl, einem flüssigen Brandfett, einem krystallisirenden Brandfett und Naphthalin aus; das flüssige Brandfett wurde nur von Pelletier und Walter aus diesem Gemische geschieden, und Retinol genannt, während sie das krystallisirbare Brandfett, welches sie Metanaphthalin nannten, aus der Matière solide darstellen. — Das Retinol oder nach Berzelius der Harzthran wird durch fractionirte Darstellung des Huile fixe gewonnen, die mittlere Portion des Destillates wiederum verschiedene Male der fractionirten Destillation unterworfen, dann zu wiederholten Malen abwechselnd mit Schwefelsäure und Kalilauge behandelt und zuletzt für sich rectificirt, bis der Siedepunkt constant bei  $+238^{\circ}$  C. ist; es ist ein farbloses, klares, schwerflüssiges, fettig anzuführendes Del von 0,9, in Dampfform von 7,11 spec. Gewicht, siedet zwischen  $+236$  bis  $244^{\circ}$  C., wird jedoch dabei in geringer Menge zerlegt, verdunstet an der Luft nur sehr langsam, verursacht auf Papier allmählig verschwindende Fettflecke, ist ohne Geruch und Geschmack, mischt sich mit Oelen, löst Harze und Caoutchouc, letzteres mit Verlust seiner Elasticität, schwillt mit Copal an, ohne denselben zu lösen, nimmt in der Wärme eine große Menge Schwefel auf, der beim Erkalten in durchsichtigen Krystallen anschießt und wird durch Kalium, wenn es frei von Harzöl ist, nicht geschwärzt und durch Alkalien nicht verändert; es ist der Formel  $C_{10}H_{8}$  oder  $C_{16}H_{12}$  entsprechend zusammengesetzt, wird von Salpetersäure ohne bemerkbare Entwicklung von Blausäure in einen ölarartigen, stark gefärbten Körper verwandelt und verbindet sich mit Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Salzsäureentwicklung zu einem zähen, durchschei-

nenden, in Wasser untersinkenden, darin nicht löslichen, schwach rosenartig riechenden und sehr schwer verbrennbaren Körper.

Die Matière grasse ist blaugrün, von der Consistenz der Butter und besteht hauptsächlich aus durch Harzthran erweichtem Metanaphthalin und Naphthalin; bei der Umdestillation geht zuerst der Harzthran und das Naphthalin über und dann, wenn der Kochpunkt sehr hoch gestiegen ist, ein weißer Rauch, der im kalten Retortenhalse zu einer wachsartigen Masse erstarrt und hauptsächlich aus dem Metanaphthalin oder nach Berzelius aus dem Harzfett besteht; sie wird so lange für sich gesammelt, bis die Retorte erweicht und endlich grüne und gelbe Dämpfe übergehen, durch Pressen zwischen Fließpapier von anhängendem Harzthran befreit, dann in kochendem, absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit thierischer Kohle behandelt, heiß abfiltrirt, die beim Erkalten sich abscheidende Masse mehrere Male umkrystallisirt, dann mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Pulver gerieben, wodurch die letzten Spuren von Harzthran aufgelöst und zerstört werden, dann mit der Säure im Wasserbad geschmolzen, nach dem Erstarren abgewaschen und endlich aus heißem Alkohol umkrystallisirt, wo das sich abscheidende Metanaphthalin durch Schwefelsäure weder roth noch grün gefärbt werden darf, indem es im ersteren Falle dann Naphthalin, im letzteren Harzthran enthält. Das Harzfett krystallisirt in weißen, perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt bei  $+67^{\circ}\text{C.}$  und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, kocht bei  $+325^{\circ}\text{C.}$ , hat einen schwach wachsähnlichen Geruch und keinen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in kochendem absolutem Alkohol, und noch leichter in Aether, Terpenthinöl, Harznaphtha, Harzöl und Harzthran, läßt sich mit Schwefel zusammenschmelzen, wirkt nicht auf Kalium, wird von Kali und kalter Schwefelsäure nicht verändert, von kochender unter Entwicklung schwefeliger Säure verkohlt und durch Kochen mit Salpetersäure in einen ockergelben, harzähnlichen Körper verwandelt, bildet im geschmolzenen Zustand mit Chlorgas unter Salzsäureentwicklung einen grünlichen, harzähnlichen, noch weniger als das Harzfett in Alkohol löslichen Körper und ist nach Pelletier und Walter der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$  entsprechend zusammengesetzt. Dumas, der die übrigen von Pelletier und Walter angegebenen Resultate richtig fand, erhielt bei der Untersuchung des Harzfettes andere Resultate, fand es nämlich der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  entsprechend zusammengesetzt und benennt es Retisteron, da es sich von dem Retinol =  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$  nur durch 1 Aequiv. Wasserstoff weniger unterscheidet.

Nach Fremy wird das vom Terpenthinöl befreite Harz bei der Berührung mit Kalk in der Hitze in zwei eigenthümliche Substanzen verwandelt, die mit einander vermengt als ein ätherartig riechendes Del überdestilliren; dieses wird zuerst in einem Delbad bei  $+160^{\circ}$  rectificirt und die beiden Bestandtheile des Destillates durch fractionirte Destillation, die mit der ersten und letzten Portion so oft wiederholt wird, bis der Siedepunkt beständig ist, geschieden. Das flüchtigere Del, das Resinon ist farblos, ätherartig, dünnflüssig, kocht bei  $+78^{\circ}\text{C.}$ , brennt wie Alkohol, hat einen starken ätherartigen Geruch und einen brennenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und ist der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{8}\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt. Das weniger flüchtige Del, das Resineon, ist weniger dünnflüssig und in Alkohol löslich als das Resinon,

hat auch einen weniger brennenden Geschmack, kocht bei  $+ 148^{\circ}$  C. und ist der Formel  $C_{29} H_{23} O$  entsprechend zusammengesetzt. Die Bildung dieser beiden Stoffe läßt sich nach Fremy so erklären, daß 2 Aequiv. Harz =  $2C_{20} H_{16} O_2$  durch die Einwirkung des Kaltes in Resinon =  $C_{10} H_9 O$ , Resineon =  $C_{29} H_{23} O$  und  $CO_2$  zerfallen, wo man aber die von Rose für die Sylvinsäure und von Blanchet und Sell für die Pininsäure gefundene Zusammensetzung als die richtige annehmen muß.

**Resina Anime**, s. Bd. 1. S. 607.

Das ätherische Del des Animegummi's ist bereits oben unter dem Namen Oleum Courbarillae beschrieben; wird der bei der Destillation derselben erhaltene, vom Wasser getrennte harzige Rückstand in kochendem Wasser aufgelöst und die Lösung der Abkühlung überlassen, so krystallisirt das Harz in farblosen Nadeln aus, welche sublimirbar, saurer Natur und nach Laurent der Formel  $C_{40} H_{32} + HO$  entsprechend zusammengesetzt sind.

**Resina Benzoës**, s. Bd. 1. S. 608.

Das Benzoëharz enthält, wie schon Stolze darthat, Spuren eines ätherischen Oeles, welches nach Unverdorben an der Luft in Benzoesäure übergeht. Cahours stellte durch trockne Destillation des Benzoëharzes und Rectification des etwas zähen, schweren, braunen Destillates mit Wasser ein Benzoëöl dar, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium und der Rectification für sich farblos, klar und schwerer als Wasser ist, bei  $+ 205^{\circ}$  C. kocht, einen angenehmen Geruch und brennenden, scharfen Geschmack besitzt, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und der Formel  $C_{18} H_8 O_2$  entsprechend, also gleich dem Zimmtsäurehydrat zusammengesetzt ist, durch Alkalien aber in Benzoesäure und ein dem Benzin sehr ähnliches, leichtes Del verwandelt wird, mit Chlor und Brom Benzoylverbindungen und harzige Stoffe bildet und durch Salpetersäure in Bittermandelöl und ein Harz verwandelt wird. — Die Masse des Benzoëharzes besteht nach Unverdorben aus drei verschiedenen Harzen, die man auf die Weise scheidet, daß man das Harz mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kochend behandelt, wobei sich das Benzoëgammaharz löst, das Alpha- und Betaharz aber ungelöst bleiben. Das Benzoëalphaharz wird aus dem in kohlensaurem Natron unlöslichen, mit Wasser gewaschenen und getrockneten Harz durch Aether ausgezogen, bei dessen Verdunsten es zurückbleibt; es ist in Alkohol und Kümmelöl sehr löslich, in Steinöl und Ammoniak unlöslich, zersetzt nicht das essigsaure Kupferoxyd, löst sich leicht in Kali, wird durch dieses im Ueberschuß nicht gefällt und ist nach van der Blint der Formel  $C_{70} H_{42} O_{14}$  entsprechend zusammengesetzt; seine Verbindungen mit den Dryden sind in Aether unlöslich. Das Benzoëbetaharz ist der in Aether unlösliche Theil des von kohlensaurem Natron nicht aufgenommenen Harzes, braun, unlöslich in ätherischen Oelen und Ammoniak, leicht löslich in Alkohol und Kalilauge, aus welcher bei Ueberschuß Kaliharz abgeschieden wird; es ist nach van der Blint der Formel  $C_{40} H_{22} O_6$  entsprechend zusammengesetzt. Das Benzoëgammaharz wird aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, ist dunkelbraun, in 68procentigem Weingeist leicht, in Aether und ätherischen Oelen wenig, in Steinöl gar nicht löslich; seine Lösung fällt das essigsaure Bleioxyd, aber nicht das Kupferoxyd; die Kaliverbindung ist in Wasser und absolutem Alkohol, aber nicht in Aether und Terpenthinöl löslich und wird in der wässerigen Lösung durch Salmiak gefällt; es ist nach van der Blint der Formel  $C_{30} H_{20} O_8$  entsprechend zusammen-



gesetzt. Die Formeln der Benzoesharze zeigen einen innigen Zusammenhang, denn das Alphaharz ist wie das Betaharz und Gammaharz in Summa zusammengesetzt oder es bildet sich Betaharz, wenn man dem Alphaharz die Elemente des Gammaharzes entzieht und van der Blint zeigte durch Versuche, daß bei lang fortgesetztem Kochen mit kohlensaurer Kalilösung alles Alphaharz verschwindet, Gammaharz in Auflösung übergeht und Betaharz ungelöst bleibt; auch Unverdorben beobachtete die Umwandlung des Alphaharzes und Betaharzes in Gammaharz, wenn diese aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren gefällt noch feucht der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden.

Kopp hat in Beziehung auf die quantitativen Verhältnisse der in dem Benzoe vorkommenden Harze wesentlich dieselben Resultate erhalten, wie Unverdorben, fand aber, daß sich aus der ätherischen Lösung des Alphaharzes mit der Zeit eine geringe Menge eines vierten löslichen Harzes abscheide, welches man Benzoëdeltaharz nennen könnte. — Bei der trockenen Destillation der Benzoesharze erhielt er als Destillat eine butterartige Substanz, die sich in Benzoesäure und Phenol zerlegen ließ. — Bei der Behandlung der Benzoesharze mit Salpetersäure bilden sich Benzoylwasserstoff, Blausäure, etwas Benzoesäure, Kohlenstoffsäure und eine neue Säure, die Kopp Benzoëresinsäure nennt; sie wird aus dem Rückstand durch Behandeln mit heißem Wasser, Sättigen mit Kali, Auskrystallisiren des kohlenstoffsauren Kali und Zerlegen der concentrirten Mutterlauge mit einer Säure erhalten und stellt ein amorphes gelblich weißes Pulver dar, schmilzt bei  $+120^{\circ}\text{C.}$ , zerfällt in höherer Temperatur theilweise und giebt ein glänzendweißes, blätteriges Sublimat, ist entzündlich und brennt mit rother rauchender Flamme, hat einen stechenden Geschmack, reagirt sauer in der weingeistigen und ätherischen Lösung, löst sich ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen und giebt mit den Alkalien gelbe, nicht krystallisirbare Salze; das Kalisalz fällt Bleisalze schwefelgelb, Silbersalze bräunlichgelb, Kupfersalze bellgrün, Eisenorydsalze gelblichweiß, Eisenorydulsalze grünlichgelb und Thonerdesalze rein gelb. — Die Benzoesharze geben ferner nach Kopp bei der Behandlung mit Chromsäure Benzoesäure und etwas Benzoylwasserstoff, und bei der Behandlung mit trockenen Alkalien in der Hitze ein dem Benzol analoges Del.

Ein weißes Benzoesharz von muscheligen Bruch, Fettglanz und 1,23 spec. Gewicht, bei  $+60^{\circ}\text{C.}$  weich und bei  $+95^{\circ}\text{C.}$  flüssig werdend und in Aether vollkommen löslich, fand Schrötter der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_6$  entsprechend zusammengesetzt.

Eine von der Unverdorben'schen Weise abweichende Zerlegung der Benzoesharze hat Johnson unternommen und in Beziehung auf die elementaren Zusammensetzungen folgende Resultate erhalten. Ein viermal mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali gekochtes, dann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschenes, mit Essigsäure ausgekochtes und wiederum ausgewaschenes Benzoesharz fand er der Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_8$  entsprechend zusammengesetzt; beim Kochen des Benzoesharzes mit Natrium und Wasser bildet sich eine purpurfarbene, beinahe ganz unlösliche Verbindung, während sich ein Theil derselben in Wasser mit gelber Farbe löst; der unlösliche Theil gab nach der Zerlegung mit Salzsäure ein Harz, welches bei  $+100^{\circ}\text{C.}$  getrocknet der Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_6$  entsprechend zusammengesetzt war, über  $100^{\circ}\text{C.}$  getrocknet aber die Elemente von 1 Aequiv. Wasser verloren hatte; die lösliche Verbindung durch

Salzsäure zerlegt gab ein Harz, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel  $C_{40} H_{29} O_7$  oder  $C_{40} H_{30} O_7$  ausdrücken läßt. Wird das käufliche Benzoëharz in kaltem Weingeist gelöst, so bildet sich beim Eintröpfeln einer concentrirten Kalilauge ein grauer, im Ueberschuß von Kali löslicher Niederschlag, dessen Harz der Formel  $C_{40} H_{22} O_9$  entsprechend zusammengesetzt ist; wird die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser vermischt, filtrirt und durch Salzsäure zerlegt, so wird ein der Formel  $C_{40} H_{30} O_7$  entsprechend zusammengesetztes Harz gefällt. Der in einer alkalischen Benzoëlösung durch weingeistige Bleizuckerlösung entstehende Niederschlag enthält ein der Formel  $C_{40} H_{22} O_9$  entsprechendes Harz und die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Ammoniak einen neuen Niederschlag, dessen Harz der Formel  $C_{40} H_{26} O_{10}$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Resina Caranna, s. Bd. 1. S. 610.

Resina Copal, s. Bd. 1. S. 610.

Der Copal enthält nach Unverdorben und Berzelius außer einer Spur von ätherischem Del fünf verschiedene Harze. Alkohol von 67% löst aus demselben das Copalalphaharz und das Copalbetaharz; ersteres ist farblos, etwas weich, schmilzt bei  $+100^{\circ} C.$ , löst sich in 72procentigem Alkohol, wird daraus mit etwas Alkohol verbunden durch Wasser in öligler Form geschieden, und ist in Kali und Ammoniak löslich; das Betaharz verhält sich ähnlich, ist aber schwerer schmelzbar; die Verbindungen beider Harze mit den Metalloryden unterscheiden sich dadurch, daß die des Alphaharzes sich in Aether, aber nicht in Alkohol, und die des Betaharzes in Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Der in Alkohol von 67% unlösliche Theil des Copals enthält noch etwas der beiden ersten Harze und Gammaharz, welches durch Kalilauge ausgezogen und durch Schwefelsäure gefällt wird; es ist pulverig, ohne Zerlegung nicht schmelzbar, löst sich nicht in Alkohol, aber in Aether und Oelen, verbindet sich mit Alkalien, scheidet bei Ueberschuß des Alkali's Harzkali aus und löst sich nur in weingeistiger Ammoniakflüssigkeit; die Verbindungen mit den Metalloryden sind in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen unlöslich. Der in Kalilauge unlösliche Theil des Copals enthält die Kaliverbindung des Copalbetaharzes, welches unschmelzbar, pulverig, weiß und in Ammoniak unlöslich ist, und das Copalepsilonharz, welches indifferent, gallertartig und in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich ist; die beiden letzteren Harze verwandeln sich, wenn sie in nicht ganz angefüllten Flaschen unter ätherhaltigem Weingeist aufbewahrt werden, unter Sauerstoffabsorption in die drei ersten Harze. Geschmolzener Copal enthält außer dem Alphaharz und Betaharz des ungeschmolzenen noch zwei andere Harze, welche sich beide in Terpenthinöl lösen und mit den Alkalien und Metalloryden verbinden; das eine dieser Harze ist in starkem Alkohol und Alkalien löslich, gummiartig und verbindet sich mit einer gewissen Menge zu einer leicht schmelzbaren Masse, das andere ist hart, selbst bei  $+100^{\circ} C.$  nicht klebrig, löst sich nicht in Alkohol und verbindet sich mit Alkalien, ohne sich in ihnen zu lösen.

Filshof hat in der neuesten Zeit eine neue Beschreibung und Untersuchung der Copalorten bekannt gemacht; die im Handel unter dem Namen harter Copal unterschiedenen Sorten zergliedert er in a) von dem weiter unten zu beschreibenden weichen Copal, Copal von Madagascar, welcher ziemlich selten ist und große, stets platte, citronengelbe, geruch- und geschmacklose Stücke darstellt und auf glühenden Kohlen einen

stark aromatischen Geruch verbreitet; b) Indischer Copal, am häufigsten vorkommend, ist auf der Oberfläche durch Sandeindrücke stets raub und zerfällt in *a.* Copal von Calcutta, welcher fast ungefärbt ist und kleine platte Stücke bildet und mit diesem vermengt, vielleicht auch als besondere Sorte vorkommend, große eckigwarzige, citronengelbe Stücke, welche mit *β.* Copal von Bombay, der gelbe, auf der Oberfläche rothfarbige, raube, innerlich ganz durchsichtige Stücke bildet, identisch zu sein scheint; und *c)* und *d)* Copal von Südafrika und Brasilien, welche sehr selten vorkommen. Filhof nimmt einen allmählichen Uebergang des Copals von Calcutta in den gelben von Bombay an, nennt beide deshalb insgemein indischen Copal und glaubt, daß sämmtliche beschriebene Copalarten identisch seien, indem er sie fast ganz gleichartig zusammen-  
gesetzt fand, nämlich in

Madagascarc.,	weißen Calcuttac.,	gelblichen Calcuttac. und	Bombaycopal	
79,80	80,34	80,66	79,7	Kohlenstoff.
10,78	10,32	10,57	10,4	Wasserstoff.
9,42	9,34	8,77	9,9	Sauerstoff.

Filhof stellte die meisten Versuche mit dem Bombaycopal an und fand denselben wie Berzelius und Unverdorben aus fünf verschiedenen Harzen bestehend, an denen er aber von den von jenen Chemikern angegebenen Eigenschaften abweichende fand. Er schied diese Harze auf die Weise, daß er den Copal im gepulverten Zustand mit Alkohol von 67% erschöpfte und die geistige Lösung sogleich mit essigsaurem Kupferoryd fällte, wobei ein Niederschlag entsteht, der außer anderen Resinaten das Alphaharz enthält, welches aus dem möglichst rasch unter Abschluß der Luft getrockneten und bei 100° C. zur Entfernung des Wassers und ätherischen Oeles geschmolzenen Niederschlag mit Kupferoryd verbunden durch Aether ausgezogen wird; die durch essigsaures Kupferoryd nicht fällbare Lösung des Copals enthält das Betaharz; der in 67procentigem Alkohol unlösliche Theil des Copals ist zähe und giebt bei der Digestion mit absolutem Alkohol außer Alpha- und Betaharz das Gammaharz ab. Der in absolutem Alkohol unlösliche Theil ist weich und elastisch und löst sich in geistiger Kalilauge zum Theil; die Lösung läßt beim Vermischen mit Schwefelsäure außer Gammaharz auch Deltaharz fallen, welches letztere auch in dem ungelösten Theil des Copals mit Kali verbunden enthalten ist und in dieser Verbindung durch Alkohol ausgezogen werden kann. Der in 67procentigem und absolutem Alkohol, in geistiger Kalilauge und nachher in Alkohol unlösliche Theil ist das Epsilonharz, welches mit der Zeit löslich wird, indem es sich oxydirt.

Das Alphaharz des Copals wird aus der ätherischen Lösung seiner Kupferorydverbindung durch Verdunsten, Lösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Alkohol, Fällen der Lösung mit Wasser und Waschen des niedergeschlagenen Harzes mit kochendem säurehaltigem Wasser und nachher mit reinem Wasser erhalten; im frischen Zustand ist es weich, dem burgundischen Pech ähnlich, enthält noch etwas ätherisches Oel, das es beim Kochen mit Wasser verliert, schmilzt bei + 100°, wird dabei durchsichtig und gelb, ist nach dem Erkalten sehr spröde, verbreitet auf glühenden Kohlen einen angenehmen Geruch, löst sich in 72procentigem und stärkerem Weingeist, in Aether und Terpentinöl und wird in seiner weingeistigen Lösung durch Kupferorydsalze grünlichblau, durch Bleizucker weiß und durch die übrigen Metallsalze farbige und voluminös niedergeschlagen; die Verbindungen mit den Basen sind in Aether, aber nicht in Alkohol löslich; das Kaliresinat löst sich jedoch in Alkohol und auch

etwas in Wasser, wird aber durch Alkaliüberschuß gefällt, und die Ammoniakverbindung löst sich ebenfalls in Alkohol und entläßt das Ammoniak nur nach längerem Kochen. Zusammensetzung =  $C_{40} H_{31} O_5$ ; sie ist jedoch zweifelhaft, da sich das Alphaharz ungemein rasch an der Luft oxydirt.

Das Betaharz des Copals wird aus seiner Verbindung mit Kupferoxyd und deren Lösung in Alkohol durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen des Filtrates, Auflösen in salzsäurehaltigem Alkohol u. s. w. und endlich durch Lösen in schwachem Weingeist und Verdampfen erhalten: es ist weich, durchsichtig, schmilzt weit unter  $100^\circ$ , giebt beim längeren Schmelzen oder Kochen mit Wasser viel ätherisches Del ab und wird dann spröde und citronengelb, ist leichter als Wasser, löst sich in Alkohol, Aether und Terpenthinöl in allen Verhältnissen und giebt mit den Basen dem Alphaharz ähnliche Verbindungen, die aber nicht allein in Aether, sondern auch in Alkohol löslich sind; es scheint dieselbe Zusammensetzung wie das Alphaharz zu haben.

Das Gammaharz des Copals erhält man am besten durch Behandlung des in absolutem Alkohol unlöslichen Theils des Copals mit geistiger Kalilauge, Zersetzen der filtrirten Lösung durch verdünnte Schwefelsäure, Waschen und Trocknen des Niederschlages und Lösen desselben in ätherhaltigem Alkohol. Es ist weiß, pulverig, sehr leicht, schwerer schmelzbar als die vorigen, löst sich in Alkohol und Aether und seine Verbindungen mit den Basen sind weder in Alkohol, noch in Aether löslich; nur die Kaliverbindung löst sich in Alkohol, auch in geistiger Kalilauge, aber nur wenig in Wasser; es ist wahrscheinlich der Formel  $C_{40} H_{31} O_3$  entsprechend zusammengesetzt.

Das Deltaharz des Copals ist frisch gefällt gallertartig, getrocknet weiß, pulverig, sehr schwer schmelzbar, unlöslich in Alkohol und Aether, auflöslich in geistiger Kalilauge; seine Zusammensetzung konnte wegen der geringen Menge nicht ermittelt werden.

Das Epsilonharz des Copals stellt nach dem Waschen mit saurem und reinem kochendem Wasser gallertartige, in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Kalilauge unlösliche Klümpchen dar, welche beim Trocknen harte Körper bilden; es verbindet sich nicht mit Basen, scheint der Formel  $C_{40} H_{31} O_2$  entsprechend zusammengesetzt zu sein und wird durch Liegen an der Luft löslich.

Den weichen indischen Copal beschreibt Filhof als große, ganz weiße, äußerlich erdige, innen aber wasserhelle, kugelige, 66 bis 80 Grammen schwere Thränen, welche bei  $+100^\circ C.$  schmelzen und in Terpenthinöl schon in der Kälte, in absolutem Alkohol aber nur sehr wenig löslich sind; er fand diese Copalsorte aus 85,3 Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff und 3,2 Sauerstoff zusammengesetzt und nimmt wegen der großen Ähnlichkeit mancher weichen Copalsorten mit dem Amineharz an, daß alle Harze von Amineharz durch den weichen Copal zum indischen Copal von Madagascar nur eine fortlaufende Reihe mit steigendem Sauerstoffgehalt bilden.

Filhof stellte auch einige Untersuchungen über die Umänderung des Copalpulvers in erhöhter Temperatur und unter dem Einfluß der Luft an, wodurch der Copal bekanntlich in Alkohol löslicher und in äther- oder terpenthinölbaltigem Alkohol ganz löslich wird und den Namen Copal soluble führt; Er fand einen solchen von Durozier erhaltenen Copal aus 71,42 Kohlenstoff, 9,24 Wasserstoff und 19,34 Sauerstoff und ein drei Monate lang der Einwirkung der Wärme und Luft ausgesetzt

gewesenes Copalpulver aus 77,0 Kohlenstoff, 10,1 Wasserstoff und 12,9 Sauerstoff zusammengesetzt.

Nach Perrotot ist *Hymenaea verrucosa* (*Trachylobium Hornemannianum*) die Mutterpflanze des Copals von Madagascar und wahrscheinlich von allem indischen Copal, indem nach den Aussagen von Kaufleuten der aus Ostindien kommende Copal gar nicht in Indien gesammelt, sondern durch arabische Schiffer, welche ihn an den Küsten von Madagascar und Afrika sammeln, erst nach den ostindischen Handelsplätzen gebracht werde. Auch ist bis jetzt die angegebene Pflanze in Ostindien nicht aufgefunden worden, eben so wenig wie *Hymenaea Courbarilla*, die Mutterpflanze des sogenannten westindischen Copals.

*Resina Dammarae*, s. B. 1. S. 613.

Das Dammarharz besteht nach Brandes hauptsächlich aus zwei verschiedenen Harzen, wovon sich das eine, das *Dammara alphas* harz, in Alkohol löst, woraus es durch Wasser gefällt und durch gelindes Erwärmen von mit niedergerissenem Alkohol und einer Spur ätherischem Del befreit wird, wodurch es seine weiche Consistenz und den dem Copalibalsam ähnlichen Geruch verliert; es löst sich nur in warmem Alkohol von 77%, aber in weniger als seinem gleichen Gewicht absolutem Alkohol, in Aether, ätherischen und fetten Oelen und wird von Schwefelsäure und Salzsäure roth gefärbt und im veränderten Zustand gelöst und von Salpetersäure dunkler gefärbt und zersezt. Das *Dammara beta* harz, oder das *Dammara in* scheidet sich nach dem Lösen des *Dammara alpha* harzes in kochendem absolutem Alkohol beim Erkalten als ein leichtes, schneeweißes, voluminöses Pulver ab, ist schmelzbar, verbrennt mit Flamme, löst sich in 1000 Theilen kaltem Alkohol und 40—50 Theilen Aether, aber in der doppelten Menge Terpenthinöl und in erwärmten fetten Oelen und wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Außer dem von *Dammara loranthisolia* oder *orientalis* stammenden *Dammara* harz kommt noch ein Harz von *Dammara* oder *Agathis australis* im Handel vor, welches nach *Prideaux* sehr verschiedene, unregelmäßige außen rauhe, stäubige, innen durchscheinende, milchweiße, gelbe bis braune Stücke von glasigem Bruch darstellt, zuweilen aber auch ganz klar und durchsichtig, weniger hart als Copal und zuweilen sogar elastisch, von 1,04 bis 1,06 spec. Gewicht und von angenehmem, elemiartigem, zuweilen süßlichem Geruch ist, beim Erwärmen aufschwillt, dabei Wasser und ätherisches Del abgibt und nach dem Erkalten durchsichtig und hart wird; es löst sich nur theilweise in Alkohol und Terpenthinöl, der in der einen Flüssigkeit unlösliche Theil wird aber von der anderen gelöst. *R. D. Thomson* hat in der neuesten Zeit dieses Harz untersucht und giebt von ihm an, daß es unregelmäßige, große, im ganz frischen Zustand durchsichtige, durch die Seefeuchtigkeit auf dem Transporte opalescirend werdende Stücke von gelber Farbe darstelle, unter Verbreitung eines terpenthinartigen Geruches leicht schmelzbar sei, mit absolutem Alkohol und Terpenthinöl gute Firnisse gebe und sich in Alkohol nur unvollständig, in Schwefelsäure aber vollkommen auflöse. Er zerlegte es durch Kochen mit Alkohol in ein saures, lösliches Harz, die *Dammarsäure*, und ein indifferentes unlösliches Harz, das *Dammaran*. Die *Dammarsäure* krystallisirt bei der freiwilligen Verdunstung der geistigen Lösung in krystallinischen Körpern und scheidet sich beim Vermischen der geistigen Lösung als Hydrat ab, welches sich in Ammoniak löst; die geistige Lösung reagirt sauer und wird durch Metallsalze, aber nicht durch

Ammoniak gefällt; sie ist im wasserfreien Zustand der Formel  $C_{40} H_{50} O_6$  entsprechend zusammengesetzt. Das Dammaran bildet den in heißem Alkohol unlöslichen Theil des Dammarharzes, ist weiß, pulverig und löst sich in absolutem Alkohol und Terpentinöl, damit gute Firnisse gebend; es ist wie das unzerlegte Dammarharz, dessen Zusammensetzung Thomson zu  $C_{40} H_{31} O_6$  fand, zusammengesetzt, erleidet aber beim längeren Erwärmen an der Luft Veränderungen in seiner Zusammensetzung, indem es Sauerstoff aufnimmt. — Wird das Dammarharz für sich bei vorsichtigem Feuer destillirt, so geht ein leichtes, gelblich gefärbtes Del über, welches Thomson Dammarol nennt; es siedet weit über  $100^{\circ} C.$  und ist der Formel  $C_{40} H_{28} O_2$  entsprechend zusammengesetzt, also Dammarharz weniger 3 Aequiv. Wasser; wird hingegen das Harz mit der gleichen Menge Aegfalk gemengt, der Destillation unterworfen, so geht ein gelbes Del, das Dammaron, über, welches im gereinigten Zustand bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, in der Wärme aber sehr dünnflüssig und bei  $+ 121^{\circ} C.$  destillirend  $C_{38} H_{30} O$  entsprechend zusammengesetzt, also Dammarharz weniger 2 Aequiv. Kohlensäure und 1 Aequiv. Wasser ist.

Ein blasgelbes, fast wasserhelles Dammarharz, welches von starkem Fettglanz, muscheligem Bruch und 1,056 spec. Gewicht war, bei  $+ 75^{\circ}$  weich und bei  $+ 150^{\circ}$  dünnflüssig wurde, in stärkerer Hitze unter Bräunung einen terpenbinartigen Geruch entwickelte und bei der trockenen Destillation Essigsäure gab, fand Schrötter der Formel  $C_{16} H_{13} O$  entsprechend zusammengesetzt.

**Resina Elemi, f. Bd. 1. S. 613.**

Das Elemiharz enthält nach Bonastre ätherisches Del, welches bereits oben beschrieben worden ist, und das hiervon getrennte Harz giebt mit kaltem Alkohol eine Lösung, welche sauer reagirt und beim Verdunsten ein durchsichtiges Harz hinterläßt; der in kaltem Alkohol unlösliche Theil des Harzes ist das Elemi; es löst sich in kochendem Alkohol, scheidet sich daraus beim Erkalten weiß und krystallinisch ab, ist indifferent, löst sich nicht in Alkalien und ist nach Rose der Formel  $C_{20} H_{16} O$  entsprechend zusammengesetzt. Bei der Destillation der Auflösung des Elemi's in Alkohol erhielt Bonastre gegen das Ende derselben einen krystallinischen sublimirten Körper, welcher wie eine Säure reagirte, sonst aber nicht weiter untersucht wurde. — Schrötter fand ein unzerlegtes, aus einer alten Sammlung stammendes, terpenbinartig riechendes, sprödes, bei  $+ 80^{\circ}$  erweichendes, bei  $+ 120^{\circ}$  völlig flüssiges, in größerer Hitze unter Verbreitung eines camphorartigen Geruches sich bräunendes Elemiharz von 1,055 spec. Gewicht der Formel  $C_{10} H_8 O$  entsprechend zusammengesetzt.

**Resina Guajaci, f. Bd. 1. S. 615.**

Das Guajakharz besteht nach Unverdorben der Hauptsache nach aus zwei Harzen; das Guajakalphaharz macht den in Ammoniak löslichen Theil desselben aus, ist nur in geringer Menge vorhanden und fällt in seiner Auflösung in Weingeist die geistige Lösung des essigsauren Kupferoxydes; der in Ammoniak unlösliche Theil des Harzes ist eine Verbindung von Ammoniak mit Guajakbetaharz, welches den Hauptbestandtheil des Guajakharzes ausmacht und deshalb die Eigenschaften des unzerlegten Harzes mit wenigen Abänderungen hat; es wird aus seiner Verbindung von Ammoniak, welche theerartig und erst in 6000 Theilen Wasser löslich ist, durch Säure geschieden und löst sich in Alkohol; diese Lösung wirkt jedoch nicht fällend auf das essigsaure Kupfer-

oxyd; es löst sich leicht in den Alkalien und zerlegt sogar die kohlen-sauren Alkalien; wird die Lösung der Kali-Verbindung tropfenweise mit einer Auflösung von Chloreisen oder Quecksilberchlorid vermischt, so bildet sich ein Niederschlag von oxydirtem blauem Harz mit Eisenorydul oder Quecksilber-orydul, dem durch Alkohol das blaue Harz entzogen werden kann, welches beim Verdunsten dunkelblau hinterbleibt, diese Farbe durch Salzsäure oder Schwefelsäure, ohne sich zu lösen, und durch Kali mit Auflösung verliert, durch Schmelzen, so wie auch durch desoxydirende Substanzen aber wieder in Betaharz, und durch oxydirende Substanzen in ein anderes braunes Harz verwandelt wird. Verdunstet man die geistige Lösung des Guajakharzes zur Trockne, schmilzt das hinterbleibende Harz zur Entfernung von allem Alkohol in gelinder Wärme, löst es dann in der geringsten Menge Kalilauge und vermischt diese Lösung tropfenweise mit einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid unter der Vorsicht, daß nicht alles Gold ausgeschieden wird, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Harzgoldsuboxyd, welches durch Erhitzung pulverig und durch Salzsäure violett wird und sich in Kalilauge gänzlich mit purpurrother Farbe löst; beim Erhitzen der kalihaltigen Gold-Verbindung mit Weingeist wird das Gold metallisch ausgeschieden und das Harz löst sich in Alkohol, ist aber dann ein Gemenge von drei neuen Harzen; ähnliche Verbindung wie mit dem Goldoxyd geht das Guajakharz mit dem Silberoxyd und dem Kupferoxyd ein. Zahn hat das käufliche Guajakharz in drei verschiedene Harze zerlegt, indem er dasselbe mit Aether erschöpfte, wobei er die zwei Harze in Lösung erhielt, die sich nach dem Verdampfen des Aethers durch Digestion mit Ammoniak trennen lassen; das hierin leicht lösliche Harz scheint jedoch auch ein gemengtes Harz zu sein oder wird leicht durch den Einfluß der Luft verändert, da es in dem durch Säuren gefällten Zustand in Alkohol leicht löslich, in dem eingedampften Zustande aber nur theilweise, auch zum Theil in Wasser löslich ist und von essigsaurem Kupferoxyd nach einiger Zeit schwach gefällt wird; das in Ammoniak schwerlösliche Harz löst sich bei sorgfester Digestion hierin und unterscheidet sich von dem Betaharz Unverdorben's, daß es in seiner geistigen Lösung durch essigsaures Kupferoxyd erst dunkelblau gefärbt und dann ebenso gefällt wird, hat aber sonst viel Aehnliches mit dem genannten Harz; seine geistige Lösung wird durch Spirit. nitrico-aethereus sehr stark blau gefärbt, welche Eigenschaft auch dem ersten Harz etwas zukommt, dem dritten Harz aber, nämlich dem in Aether unlöslichen Theil des Guajakharzes, welches in Ammoniak bis auf Verunreinigungen löslich ist, abgeht; die Lösung dieses dritten Harzes unterscheidet sich von dem Alphaharz Unverdorben's, daß sie von essigsaurem Kupferoxyd in Weingeist gelöst nur in sehr geringer Menge gefällt wird.

Das Guajakholzharz, *Resina Guajaci artificialis*, welches von der Pharm. boruss. und austriac. aufgenommen worden ist und wie das Jalapenharz bereitet werden soll, ist geschmacklos und zeigt die im ersten Band angegebenen Färbungen, während das Harz der Guajakrinde hinterher einen etwas brennenden Geschmack hat und nicht die Färbungen zeigt. Die weingeistige Lösung des Harzes aus dem Holze giebt mit Bleizucker einen weißen, an der Luft blau werdenden Niederschlag und reducirt nach einiger Zeit Silberoxyd; Johnston fand es der Formel  $C_{40} H_{23} O_{10}$  entsprechend zusammengesetzt.

Unter dem Namen Guajaksäure giebt Righini eine Substanz an, die er durch Vermischen der Guajakinctur mit Wasser, Sättigen

der vom Harz getrennten Flüssigkeit mit Magnesia, Verdunsten, Zerlegen durch Schwefelsäure, Auflösen in Alkohol und Verdunsten dieser Lösung in Nadeln krystallisirt erhalten haben will und der Benzoesäure ähnlich sein soll. Vielleicht gehört hierher der von Landerer beobachtete nadelförmig-krystallinische Absatz aus einer Guajaktinktur; dieser Absatz war weiß, reagirte sauer, war schmelzbar und zum Theil flüchtig, geruchlos und von bitterem und brennendem Geschmack, unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und firen Alkalien, auflöslich in kochendem Alkohol, etwas in Ammoniak, und wurde von Salpetersäure und salpetriger Säure grün gefärbt, ohne gelöst zu werden. Die von ihm getrennte Guajaktinktur hatte die Eigenschaft verloren, durch Salpetersäure gefärbt zu werden. Auch Thierry wollte im Guajakharz eine eigenthümliche Säure gefunden haben, aber Zahn wies in der neuesten Zeit nach, daß dieselbe ein Gemenge von ätherischem Del, Harz und Benzoesäure sei.

Nach Deville giebt das Guajakharz bei der trocknen Destillation: ein leichtes, bei  $+ 180^{\circ}$  C. kochendes, nach bitteren Mandeln riechendes Del von 0,874 spec. Gewicht; dieses ist nach der Formel  $C_{20}H_8O_2$  zusammengesetzt, oxydirt sich an der Luft und geht zu einem schön blätterig krystallisirten Körper über; einen in perlmutterglänzenden Blättchen unzersezt sublimirenden, bei  $+ 180^{\circ}$  schmelzenden Körper, welcher nach der Formel  $C_6H_4O$  zusammengesetzt scheint; mehrere eigenthümliche empyreumatische Producte, und die bereits früher von Sobrero entdeckte Pyroguajaksäure, welche dem Kreosot sehr ähnlich ist und nach Deville so wenig den Namen einer Säure verdient als das Kreosot. Sie stellt eine farblose, bei  $+ 210^{\circ}$  C. siedende Flüssigkeit von 1,119 spec. Gewicht dar, hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft, ist entzündlich, brennt mit weißer, rußender Flamme, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien, sehr leicht in ägender Kalilauge zu einer an der Luft trübe und schwarz werdenden Flüssigkeit, wird von Salpetersäure heftig angegriffen, reducirt Gold- und Silber-salze und verwandelt Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze in Drydulsalze, wird durch Chlor, Brom und Jod unter Entwicklung der entsprechenden Wasserstoff-säuren in feste, krystallisirbare Körper verwandelt und giebt in der geistigen Auflösung mit basischem essig-saurem Blei-oryd einen in concentrirtem Weingeist löslichen, bei  $+ 100^{\circ}$  schmelzenden Niederschlag. Sobrero fand die Pyroguajaksäure nach der Formel  $C_{15}H_9O_4$  zusammengesetzt.

Resina Hederac, f. B. 1. S. 616.

### Resina Jalapae.

Resina Jalappae s. Gialappae, Magisterium Jalappae, Extractum Jalapae spirituosum, Jalapenharz, Jalappenharz, geistiges Jalapenwurzel-extrakt. Pharm. wirt., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Darstellung. Das Verfahren der angegebenen Pharmacopöen, mit Ausnahme der badischen, zur Darstellung des Jalapenharzes ist im Wesentlichen ein und dasselbe; man soll nämlich die gröblich gepulverte Jalapenwurzel mit einer hinreichenden Menge Weingeist 2 bis 3 Tage lang in gelinder Wärme digeriren, dann die Flüssigkeit coliren, den Rückstand auspressen und ihn noch ein- oder zweimal mit derselben Quantität Weingeist digeriren (wozu die Pharm. Hass. zur Ersparung von Wein-



geist das weingeistige Destillat von dem mit Wasser vermischten ersten geistigen Auszug vorschreibt), die erhaltenen Auszüge mit  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{6}$  Wasser vermischt durch Destillation von dem Weingeist trennen, das sich hierbei abscheidende Harz von der wässerigen Flüssigkeit (welche jedoch nach der Pharm. slesv. hols. weiter eingedampft und der Rückstand nach dem gehörigen Waschen mit Wasser zu dem zuerst erhaltenen Harz gegeben werden soll) befreien, dann erst mit kaltem und hierauf mit heißem Wasser auswaschen und endlich im Wasserbade so lange schmelzen, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist, worauf man das schmelzende Harz in cylindrische Stangen formt. — Am zweckmäßigsten, besonders bei der Bereitung des Jalapenharzes in größeren Mengen, ist es, die gröblich gepulverte Jalapenwurzel in eine vollkommen reine, gut verzinnte Destillirblase zu geben, sie hier mit so viel Weingeist zu übergießen, daß sie 1 bis 2 Zoll davon bedeckt wird, einen tubulirten Helm aufzusetzen und ein gelindes Destillationsfeuer zu unterhalten, den überdestillirten Weingeist immer wieder zurückzugießen und diese Operation 1 bis 2 Tage lang zu unterhalten, dann aber den Inhalt der Destillirblase abfühlen zu lassen, den flüssigen Theil abzugießen, den Rückstand auszupressen und ihn mit einer neuen Quantität Weingeist der destillirenden Digestion zu unterwerfen. Zur ersten Ausziehung der Wurzel kann man einen Weingeist von 35 bis 40% Alkoholgehalt anwenden, weil dadurch die Wurzel vermöge des vorhandenen Wassers besser aufgeschlossen wird, zur zweiten Digestion aber muß man dann einen Weingeist von 70% nehmen, welcher das nun nicht mehr von schleimigen und extraktiven Theilen umhüllte Harz vollkommen auflöst. Die Behandlung der Jalapenwurzel mit stärkerem Weingeist wird so oft wiederholt, bis eine ausgepreßte Probe des Wurzelpulvers bei der Digestion mit Alkohol dieses nicht mehr färbt und durch Wasser fällbar oder milchig macht, worauf man sämtliche abgeseigte und durch jedesmaliges Auspressen des Wurzelpulvers erhaltene Auszüge vereinigt, absetzen läßt, filtrirt und mit Wasser vermischt in der vollkommen gereinigten Destillirblase den Weingeist abzieht, welcher wegen des eigenthümlichen Geruches nur zur ferneren Extraktion der Jalapenwurzel oder zur Lösung von Harzen behufs der Firnißbereitung oder als Brennspiritus benutzt werden darf. Ist der Weingeist vollkommen abdestillirt, so wird der Apparat auseinander genommen und das unter einer braunen wässerigen Flüssigkeit am Boden der Destillirblase liegende, die Consistenz eines weichen Terpenthin habende Jalapenharz herausgenommen, mit heißem Wasser so lange gewaschen, als dieses gefärbt wird, und hierauf in einer gut verzinnten und gereinigten Pfanne über sehr gelindem Feuer oder besser im Wasserbad so lange geschmolzen, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist, was man daran erkennt, daß eine Probe, auf ein kaltes Blech gebracht, nach dem Erkalten sich brüchig zeigt; man entfernt dann die Pfanne vom Feuer und formt das erkaltende Harz in Stängelchen. — Die Pharm. badens. hat das von Gummi vorgeschlagene Verfahren zur Bereitung des Jalapenharzes aufgenommen: man soll nämlich die ganzen Jalapenwurzeln mit so viel heißem Wasser übergießen, daß diese einige Zoll hoch davon bedeckt werden, und dann in der Wärme so lange digeriren, bis die Wurzeln vollkommen weich geworden sind, dann die Flüssigkeit abgießen, die gut ausgepreßten Wurzeln zerschneiden und nun auf die oben angegebene Weise zu wiederholten Malen mit so viel Weingeist von 33° Bk. digeriren, daß sie vollkommen davon bedeckt werden, dann aber aus den filtrirten und mit Wasser vermischten Tink-

turen den Weingeist abdestilliren und das ausgeschiedene Harz weiter reinigen. Auf diese Weise wird nicht allein eine größere Menge Harz, sondern auch dasselbe von reinerer Beschaffenheit gewonnen, wie auch Wolff, Torosiewicz und Th. Martius bestätigt haben. Mohr bemerkt dagegen in seiner Pharm. univ., daß die Ausbeute geringer und gegen ein farbige Harz in medicinischer Beziehung nichts einzuwenden sei. — Bei der Darstellung des Jalapenharzes im Kleinen kann man sich recht passend eines Deplacirungsapparates bedienen und zwar nach Mouchon eines gewöhnlichen Trichters, den man in seiner Oeffnung mit etwas Baumwolle verstopft; soll das Harz so viel wie möglich farblos erhalten werden, so giebt man in dem unteren Theil des Trichters gereinigte thierische Kohle und hierauf das doppelte Gewicht eines Gemenges von Knochenkohle und Jalapenpulver, bedeckt die ebene Fläche des Pulvers mit einer dasselbe vollkommen bedeckenden, durchlöcherten Metallscheibe und gießt dann starken Weingeist ohne Unterbrechung darauf, bis das Harz vollkommen ausgezogen ist, wozu gewöhnlich das gleiche Gewicht hinreicht, fällt das Harz aus dem hellen Auszug mit Wasser und trocknet es im Wasserbad. — Auch das auf die gewöhnliche Weise dargestellte Jalapenharz kann nach Martius ziemlich entfärbt werden, wenn man die geistige Auflösung derselben mit thierischer Kohle kocht. Nativelle giebt zur Darstellung eines vollkommen weißen Jalapenharzes folgende Vorschrift; man soll die Wurzeln in 2 oder 3 Stücke zerschneiden, diese mit kochendem Wasser übergießen, nach 24 Stunden die aufgequollenen Stücke in kleinere zerschneiden, diese mehrere Male mit Wasser auskochen und jedesmal stark auspressen, hierauf mit Weingeist von 63% dreimal im Wasserbad extrahiren, auspressen und die filtrirte geistige Flüssigkeit abdestilliren und das Harz endlich im Wasserbad austrocknen.

**Erklärung.** Das Jalapenharz ist in der Wurzel neben Stärkmehl, gummösem Extraktivstoff, Stärkmehl und Pflanzeneiweiß enthalten: durch die Digestion desselben mit Weingeist wird das Eiweiß coagulirt, der Stärkmehl zum Theil löslich macht und nebst dem Harz und gummösen Extraktivstoff ausgezogen; wird der geistige Auszug mit Wasser vermischt, so scheidet sich das nur in stärkerem Weingeist lösliche Harz größtentheils, bei der nachfolgenden Destillation durch die Entfernung des Weingeistes aber gänzlich ab, schließt jedoch eine gewisse Portion extraktiver und färbender Theile dabei ein, wovon ihm nur erstere durch hinreichendes Waschen mit heißem Wasser, letztere durch Behandlung mit thierischer Kohle entzogen werden können; das ausgeschiedene Harz enthält zugleich eine gewisse Quantität Wasser, welches es weichlich erhält und durch das längere Erwärmen für sich entfernt wird.

**Eigenschaften.** Das Jalapenharz, wie es nach den Vorschriften der angegebenen Pharmacopöen dargestellt wird, ist gewöhnlich in gerade oder gewundene Stängelchen verarbeitet, hat eine gelblich braune Farbe, ist glanzlos, rissig und uneben, undurchsichtig, auf dem frischen Bruch mattglänzend und braungelblich, in völlig trockenem Zustande fest, sehr spröde, leicht zerbrechlich und zerreiblich, hat einen widrigen Jalapengeruch, der besonders hervortritt, wenn es gerieben, erwärmt oder auf glühende Kohlen gestreut wird, und einen bitterlich scharfen, besonders hinten im Halse stark kratzenden Geschmack, löst sich vollständig in Alkohol, Essigäther und Essigsäure, und zum geringeren Theil in Aether, gar nicht in den ätherischen und fetten Oelen und giebt mit erwärmter Natronlauge eine seifenartige Lösung, welche einen eigenthümlichen quittenar-

tigen Geruch beim Verdampfen entwickelt; derselbe Geruch entwickelt sich, wenn die geistige Lösung des Jalapenharzes mit Natriatron vermischt wird, wobei nur eine leichte Trübung entsteht; in Salpetersäure löst sich das Jalapenharz in der Kälte leicht und ohne Gasentwicklung auf. — Das Jalapenharz besteht, abgesehen von dem braunfärbenden Stoffe, nach Cadet aus  $\frac{3}{10}$  eines in Aether löslichen Weich- oder Balsamharzes und  $\frac{7}{10}$  Hartharz, nach Trommsdorff aus  $\frac{1}{10}$  des ersteren und  $\frac{9}{10}$  des letzteren. Das Weichharz erhält man aus der ätherischen Lösung des Jalapenharzes beim Verdunsten als eine dunkelbraune Masse von der Consistenz eines Pflasters, ist fettig und weich anzufühlen, verursacht auf Papier einen Fettsleck, wird in der Wärme leicht und unter Entwicklung eines bituminösen Geruches und erstickender Dämpfe zersezt und durch ägende Natronlauge gelöst, daraus aber nicht durch Säuren gefällt; das Hartharz ist in Aether unlöslich, wird aber aus seiner Lösung in Natronlauge durch Säuren gelb gefällt; Göbel's Ermittlung der Elemente des Jalapenharzes hat wenig Werth, da sie mit einem gemischten Harz angestellt sind und die Resultate überhaupt einen Fehler vermuthen lassen, indem er eine für Harze ganz ungewöhnlich große Menge Sauerstoff, nämlich nahe 54% auffand. — Einen eigentümlichen Körper fanden noch Buchner und Herberger im Jalapenharz und nannten ihn Jalapin; sie erhielten es, indem sie die geistige Lösung des Jalapenharzes mit einer geistigen Lösung des essigsauren Bleioxydes fällten (das Bleioxydresinat ist jedoch nicht näher auf seinen sauren Bestandtheil untersucht worden), wobei ein großer Theil des Harzes gelöst bleibt, die von dem Niederschlag befreite Flüssigkeit verdunsteten und den trockenen Rückstand mit Alkohol auszogen, bei dessen Verdunsten sie das Jalapin ganz farblos und durchsichtig erhielten; es löst sich nicht in Aether und soll mit den Säuren chemische Verbindungen eingehen, weshalb es von den Entdeckern als eine Pflanzenbase betrachtet wird. — Nach Johnston besteht das Jalapenharz nur aus einem einzigen Harze, welches sich nach der Entfernung aller extraktiven Stoffe vollständig in Aether löst und der Formel  $C_{40} H_{34} O_{18}$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Prüfung. Ein gutes Jalapenharz muß die angeführten Eigenschaften besitzen; ist es bei seiner Bereitung nicht gehörig ausgewaschen worden, so hat es eine dunklere Farbe, fühlt sich klebrig an, wird an der Luft feucht, bleibt beständig schmierig, färbt kochendes Wasser braun und löst sich in Alkohol nur theilweise unter Rücklassung eines schleimigen Stoffes. Da es von den Apothekern häufig von Handlungen bezogen wird, so muß dasselbe einer besonderen Prüfung unterworfen werden, indem es nicht selten mit Colophon, Pech oder einem andern Tannenharz verfälscht ist, wo es dann ein dunkleres oder bisweilen auch schwarzes Ansehen hat, sich nur schwer zerbrechen oder zerreiben läßt, nicht so spröde ist, beim Reiben an einem Tuch oder beim Werfen auf glühende Kohlen einen Pech- oder Terpenhingeruch entwickelt und sich dann auch mehr oder weniger in Terpenhinderl löst. Man prüft ein so verdächtiges Jalapenharz auch auf die Weise, daß man es in der geringsten Menge Alkohol löst, die Lösung durch Wasser zersezt, zu der entstandenen milchigen Flüssigkeit erst tropfenweise Kalilauge setzt, bis sie sich vollkommen geklärt hat, und dann eine größere Menge Kalilauge zusetzt, wo dann bei reinem Harz keine Trübung entsteht, bei Gegenwart von Colophon, Terpenhin u. s. w. aber ein Niederschlag von in über-

schlüssiger Kalilauge unlöslicher Harzseife entsteht. Vermuthet man die Gegenwart von Lerchenschwammharz, so zieht man das verdächtige Jalapenharz mit Terpenthinöl aus, verdunstet die Lösung, löst den Rückstand in wenig Alkohol, fällt die geistige Lösung mit Wasser und behandelt die milchige Flüssigkeit wie zuvor mit Kalilauge, wo sich aber durch einen Ueberschuß von Alkali keine Lerchenschwammharzseife ausscheidet; Trommsdorff giebt auch an, daß die geistige Lösung des Lerchenschwammharzes sauer reagire, was jedoch auch die Colophonlösung thut, und das Harz sich selbst leicht in ätherischen und fetten Oelen, aber nur langsam in kochender Natriumcarbonatlauge löse, wodurch es sich hinreichend vom Jalapenharz unterscheidet. Eine Verfälschung des Jalapenharzes mit Aloë läßt sich schon durch die dunklere Farbe und den auffallend bitteren Geschmack desselben erkennen. Herberger berichtet auch von einem farblosen billigen Jalapenharz des Handels, welches sehr spröde und zerreiblich war, den bekannten Geruch des Harzes in der Wärme entwickelte und sich in Weingeist, Salpetersäure und absolutem Aether leicht und auch zu 65% in Terpenthinöl löste, die Lösung reagirte sauer. Dieses Harz war demnach weder Jalapen- noch Lerchenschwammharz und scheint dem der stänglichen Jalape am nächsten zu stehen, aus der es vielleicht bereitet wurde.

Anwendung. Das Jalapenharz wird zu 4 bis 6 Gran in Pulvern und pulveraufnehmenden Formen, so wie auch, aber höchst unpraktisch wegen der leichten Zerlegung in der geistigen Auflösung, jetzt seltener wie früher als Laxirmittel angewendet; die *Resina Jalapae praeparata* aus gleichen Theilen Jalapenharzpulver und verstoßenen Mandeln zusammengefest, soll dem leicht stattfindenden Ankleben des Harzes an den Schlund- und Magenwänden vorbeugen; über *Sapo jalapinus* s. Salze.

*Resina Labdani*, s. Bd. 1. S. 617.

Das künstliche Labdanumharz löst sich nach Johnston nur zu  $\frac{1}{4}$  in Weingeist; beim Verdunsten der bitter schmeckenden Lösung hinterbleibt ein dunkelbraunes, durchsichtiges Harz, welches der Formel  $C_{20} H_{33} O_7$  entsprechend zusammengefest ist.

*Resina Laccae*, s. B. 1. S. 618.

Die Untersuchungen John's und Hattchet's, so wie die von Nees v. Esenbeck und Marquart über das Gummilack haben wir bereits im ersten Bande nach ihren Resultaten angegeben; die ebenfalls dort angeedeuteten Bestandtheile des Gummilackes nach Unverdorben sind folgende: Gummilackalpbaharz wird erhalten, indem man das Lack mit kochendem Alkohol von 67% erschöpft, den Auszug erkalten läßt, filtrirt, das Filtrat mit Wasser verdünnt, die Lösung verdampft, den Rückstand mit Wasser auszieht, die Lösung mit Phosphorsäure fällt und den Niederschlag wohl auswäscht; es ist braun, leicht schmelzbar, löst sich leicht in Alkohol von 67% und theilweise in Aether (welcher ein besonderes, aber auch in Kalilauge und Alkohol von 67% lösliches Harz und bei der Verdunstung reines Alphaharz hinterläßt), und wird von Kalilauge mit violetter Farbe aufgelöst. Die weingeistige Lösung wird durch essigsaures Kupferoxyd und Bleioxyd gefällt und die entstehenden Verbindungen lösen sich weder in Alkohol, noch in Aether; die Verbindung mit Kali soll beim Kochen so zerlegt werden, daß ein Drittel des Harzes in Delsäure und Margarinsäure verwandelt wird. Gummilackbetaharz erhält man, wenn das bei der Darstellung von vorigem Harz in Wasser Unlösliche in seinem gleichen Volumen Alkohol aufgelöst und die Lösung mit der achtfachen Raummenge Aether vermischt wird,

wobei sich das Betaharz als ein klebriger Niederschlag abscheidet, welcher nach dem Verdunsten des Aethers hart wird; es löst sich nicht in Aether, aber in 75procentigem und nach stärkerem Alkohol, schmilzt beim Erhitzen und bläht sich unter Verbreitung des Geruchs von geschmolzenem Gummilack auf; die weingeistige Lösung wird durch Wasser in Form einer Gallerte gefällt, welche in kochendem Wasser zu einer harzartigen Masse zusammenbackt, giebt mit essigsaurem Kupferoxyd einen pulverigen, in Aether, aber nicht in Alkohol löslichen Niederschlag und zerfällt unter Lösung die kohlensaure Magnesia, während die mit Hülfe der wässerigen Lösung durch doppelte Zersetzung erhaltene Magnesiaverbindung in Alkohol unlöslich ist; die Kaliverbindung ist in Wasser löslich, wird durch Erd- und Metallsalze bräunlich und pulverig, aber nicht durch überschüssige Kalilauge niedergeschlagen und giebt beim Kochen mit Wasser ebenfalls Delsäure und Margarinsäure. Gummilackgammaharz bleibt bei der Bereitung des Betaharzes mit Deltaharz in der ätherischen Flüssigkeit gelöst; man verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in der kleinsten Menge Aether, vermischt diese Lösung mit ihrem gleichen Volumen Steinöl, wobei sich beide Harze größtentheils abscheiden, löst sie dann in der geringsten Menge ägender Kalilauge, fällt die Lösung mit schwefelsaurer Magnesia, kocht den Niederschlag mit ägender Kalilauge, wobei sich das Deltaharz löst und eine basische Magnesiaverbindung des Gammaharzes als ein violettes Pulver bildet, und zerlegt beide Verbindungen durch Salzsäure. Das Gammaharz ist im geschmolzenen Zustand bei auffallendem Licht schwarz, bei durchfallendem röthlich braun-gelb, gleicht sonst ganz einem Harz, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen Alkohol und Aether, und krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösungen an der Luft, besonders aus der mit Salzsäure vermischten ätherischen Lösung, in voluminösen Nadeln; es löst sich wenig in Terpenthinöl, gar nicht in Steinöl und in kalten concentrirten Säuren, nur in der Hitze unter Zersetzung; die in kochendem Alkohol, aber nicht in Aether lösliche Kaliverbindung ist violett, bei Harzüberschuß braun und wird durch Erd- und Metallsalze mit farbloser Basis violett, bei gefärbter Basis rothbraun, aber nur durch eine gewisse Menge von überschüssigem Kali gefällt; die Verbindungen mit den Erden und Metalloryden werden, mit Ausnahme der Magnesiaverbindung, durch Aetzkali zerlegt. Das Gummilackdeltaharz behält nach der Ausscheidung aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure seine weiche Consistenz und enthält wahrscheinlich noch Coccusfett, schmilzt bei + 100° C. ruhig und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Kalilauge und Ammoniak; die Kaliverbindung wird durch überschüssiges Kali gefällt und die ammoniakalische Lösung beim Kochen zerlegt; die Kupferoxydverbindung ist pulverig und löst sich nicht in Aether. Das Gummilackepsilonharz scheidet sich aus der mit kochendem Alkohol von 67% bereiteten Lösung des Gummilackes beim Erkalten ab und ist nach dem Waschen und Trocknen hart, porös, braun und harzähnlich, schmilzt beim Erhitzen und verwandelt sich dabei in ein wahres Harz, löst sich nicht in kaltem Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, aber in Kalilauge und weingeistiger Ammoniakflüssigkeit unter Bildung von Delsäure und Margarinsäure und giebt mit Kupferoxyd eine braune, in Aether nicht lösliche Verbindung. —

Der Lackstoff ist derjenige Theil des Gummilackes, welcher bei der Behandlung desselben mit kochendem Alkohol von 67% ungelöst bleibt; er wird durch Behandlung mit Steinöl oder Aether vom Wachs befreit,

dann in salzsäurehaltigem, 67procentigem Alkohol gelöst, die filtrirte und mit Wasser vermischte Lösung abdestillirt, der abgeschiedene Lackstoff getrocknet und durch nacheinander folgende Behandlung mit kochendem Aether und Alkohol gereinigt. Er ist bräunlich, durchsichtig, brüchig, hautartig zusammengebacken, sehr harzähnlich, wird bei  $+ 100^{\circ}$  zusammenhängender, schmilzt erst in höherer Temperatur unter Ausblähung und Verbreitung des Geruches von Gummilack und zerfällt sich dabei, schwillt in Alkohol und Aether nur an, ohne ihn zu lösen, ist auch in Essigsäure und Oelen unlöslich, wird aber von salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Alkohol in der Wärme aufgelöst; durch Wasser wird aus dieser geistigen Auflösung der Lackstoff unverändert abgeschieden, beim Sättigen mit kohlensaurem Kalk aber wird nichts abgeschieden, indem sich jener in zwei in Alkohol lösliche Harze, welche dem Alphaharz und Betaharz ähnlich sind, verwandelt; durch Lösen des Lackstoffes in ägender Kalilauge wird er ebenfalls in diese beiden Harze verwandelt.

Die von John in dem Gummilack entdeckte Säure, die Stocklacksäure oder Lacksäure stellte dieser auf die Weise aus dem rohen Schellack dar, daß er denselben in Alkohol löste, die filtrirte Lösung mit siedend heißem Wasser vollständig zerlegte und die vom Harz abfiltrirte Flüssigkeit verdunstete, den Rückstand aber im gepulverten Zustand mit Aether auszog, die ätherische Lösung verdunsten ließ, den Rückstand in Wasser löste, die Lösung mit Bleizucker fällte, das gebildete Bleisalz durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zerlegte und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überließ, wobei die Lacksäure in körnigen Krystallen ansetzte; sie ist farblos, zerfließt an der Luft, schmeckt sauer, löst sich in Wasser und giebt mit den Alkalien und Kalkerde zerfließliche und in Alkohol lösliche Salze; die wässerige Lösung fällt die Eisenoxydsalze weiß, aber auch Blei- und Silberalze, aber nicht Kalk- und Barytsalze.

Der wachsartige Stoff des Gummilackes ist nach Unverdorben weiß, erdig-pulverig, schmilzt in der Hitze zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten undurchsichtig wird, destillirt im luftleeren Raum unverändert über, macht auf Papier geschmolzen einen Fettsleck, löst sich in kochendem Alkohol, gesteht mit diesem beim Erkalten zu einer halb durchsichtigen Gallerte, und wird selbst von concentrirter und kochender Kalilauge nur sehr wenig gelöst und dieses durch Säuren wieder unverändert niedergeschlagen, wodurch er sich vom Wachs unterscheidet.

*Resina lutea novi Belgii*, s. Bd. 1. S. 620.

Das durch Wasser aus der geistigen Lösung gefällte Botanybaharz, welches auch den Namen *Acaroidharz* führt, ist nach Johnston der Formel  $C_{30} H_{20} O_{12}$  entsprechend zusammengesetzt.

*Resina Mastix*, s. Bd. 1. S. 620.

Schon Mathews und Neumann bemerkten, daß der Mastix durch kalten, wasserhaltigen Alkohol in zwei verschiedene Harze zerlegt werde; das Mastixalphaharz löst sich nämlich in kaltem, wasserhaltigem Alkohol, röthet in dieser Lösung Lactmus und wird durch Chlorgas als eine dem Mastixbetaharz sehr ähnliche Masse niedergeschlagen; dieses Betaharz, auch Mastixin oder Mastichin benannt, bleibt beim Lösen des Mastixes in kaltem, wasserhaltigem Alkohol als eine weiße, weiche und zähe, zu langen Fäden dehnbare Masse zurück, welche durch Trocknen und Schmelzen durchsichtig und gelb wie Mastix und pulverisierbar wird, sich in absolutem Alkohol, Aether und Terpenhöl löst und im gepulverten Zustande durch längeres Aufbewahren an einem warmen Ort auch in wasserhaltigem Wein-

geist löslich wird. — Auch Johnston fand in dem Mastix ein in kaltem Weingeist lösliches, saures Harz, welches der Formel  $C_{40} H_{31} O_4$  entsprechend zusammengesetzt ist und ein darin unlösliches Harz, welches der Formel  $C_{40} H_{31} O_2$  entsprechend zusammengesetzt ist. — Eine Mastixsorte, welche ausgesuchte, klare, bei  $+ 80^\circ$  erweichende, bei  $+ 105^\circ$  bis  $112^\circ$  C. sich zerfallende Stücke bildete, fand Schrötter wie den Bernstein, nämlich der Formel  $C_{10} H_8 O$  entsprechend zusammengesetzt, was von den vorigen Angaben nur wenig abweicht, da das lösliche Harz der Hauptbestandtheil des Mastixes ausmacht.

Resina Sandaraca, s. Bd. 1. S. 620.

Das von Giese in dem Sandarak aufgefundenene Sandaracin ist nach Unverdorben ein Gemenge von dem Betaharz und Gamma-harz des Sandaraks. Das Sandarakalphaharz wird erhalten, wenn man den Sandarak in absolutem Alkohol löst, die Lösung durch Kali fällt, die filtrirte Lösung durch Salzsäure zerlegt und das sich ausscheidende Gemenge von Alphaharz und Betaharz mit Alkohol von 67% kocht, worin sich nur das Alphaharz löst; nach dem Ausscheiden stellt dieses eine der Pininsäure sehr ähnliche Substanz dar, löst sich in Steinöl nur theilweise, jedoch hat der ungelöste Theil dieselben Eigenschaften wie der gelöste, zerlegt in der Wärme die kohlen-sauren Alkalien, löst sich in Aetzkali, wird aber durch einen Ueberschuß derselben gefällt und giebt mit den Erd- und Metallsalzen in Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen; die Ammoniakverbindung wird durch Kochen zerlegt. Das Sandarak-beta-harz muß durch Kochen mit Wasser von zurückgehaltenem Alkohol befreit werden; es ist dann ein gelbes Harz, welches sich in absolutem Alkohol und Aether, so wie auch in Kümmelöl, aber nicht in Terpenthinöl und Steinöl löst und mit Kali eine sehr leicht schmelzbare, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösliche Verbindung giebt, woraus es durch Säuren gallertartig niedergeschlagen wird; die Verbindungen mit Erden und Metalloryden sind pulverig und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, die mit Goldoryd ist roth und die Ammoniakverbindung wird beim Kochen bald zerlegt. Das Sandarakgamma-harz scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Sandaraks in absolutem Alkohol mit Aetzkali und Kali verbunden ab; diese Verbindung wird in Alkohol von 67% gelöst und die noch heiße Lösung durch Salzsäure zerlegt, das erhaltene weiße Pulver aber ausgewaschen und durch Erwärmen von dem anhängenden Wasser befreit; es schmilzt erst in erhöhter Temperatur, wodurch es leicht bräunlich wird, löst sich nicht in 67-, aber in allen Verhältnissen in 90procentigem und noch stärkerem Alkohol und Aether, nicht in Kümmelöl, Steinöl und Terpenthinöl, im geschmolzenen Zustand nur schwierig, in wasserhaltigem Zustand leicht in Kalilauge, und wird aus dieser Lösung sowohl durch überschüssiges Aetzkali als auch durch Salze mit alkalischer Basis gallertartig gefällt; das gefällte pulverige Gamma-harz verbindet sich mit Ammoniak, ohne sich zu lösen oder seine Form zu verändern, und die Verbindung löst sich in kochendem Alkohol auf, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig in Flocken wieder ab; durch Kochen mit Wasser entweicht das Ammoniak nicht, aber beim längeren Liegen an der Luft; die Verbindungen mit Erden und Metalloryden sind pulverig und in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich; die ätherische Gamma-harz-lösung fällt die ätherische Lösung des pininsäuren Kupferorydes. — Auch Johnston fand in dem käuflichen Sandarak drei verschiedene Harze, die sämmtlich saurer Natur sind. Das eine Harz ist blaßgelb und leicht

in kaltem Weingeist löslich, wird bei + 100°C. weich, macht fast  $\frac{3}{4}$  des ganzen Harzes aus und ist der Formel  $C_{40} H_{31} O_6$  entsprechend zusammengesetzt; das zweite Harz ist ein blasgelbes, in heißem Weingeist lösliches, schwer schmelzbares Pulver und der Formel  $C_{40} H_{30} O_6$  entsprechend zusammengesetzt; das dritte Harz endlich, welches in der geringsten Menge in dem Sandarak vorkommt, ist ein weißes oder gelbes in Weingeist schwerlösliches und schwierig schmelzbares Pulver und der Formel  $C_{40} H_{31} O_4$  entsprechend zusammengesetzt.

*Resina Sanguis Draconis*, s. Bd. 1. S. 622.

Das von Melandri in dem Drachenblutharz aufgefundenene Dracin erhielt er durch Digestion desselben mit schwefelsäurehaltigem Wasser, wo es ungelöst bleibt; es ist schön roth, läßt sich schon zwischen den Fingern erweichen und zu Fäden ziehen, schmilzt bei + 55° wird beim Erstarren carmoisinroth und giebt beim Zerreiben ein zinnoberrothes Pulver, und löst sich leicht in Alkohol; diese Lösung wird durch Säuren gelb gefärbt und giebt beim Vermischen mit Schwefelsäure und Wasser einen gelben Niederschlag, welcher eine Verbindung von Harz und Säure ist und nach dem Waschen mit Wasser mit großen Mengen Wasser eine gelbe Lösung giebt, die durch die geringste Menge Alkali roth wird; das Dracin ist auch in Alkalien löslich. Man vergl. übrigens Draconin unter den Farbstoffen.

Nach Johnston ist nur das in Wasser vorkommende Drachenblut unverfälscht und der in Alkohol und Aether lösliche Theil desselben nach 12stündigem Trocknen der Formel  $C_{40} H_{21} O_8$  entsprechend zusammengesetzt.

*Resina Storacis*, s. Bd. 1. S. 625.

*Resina Tacamahaca*, s. Bd. 1. S. 627.

Die Takamahakaharzsorten sind bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. — In der neuesten Zeit hat Lewy das unter dem Namen Maynas harz aus der südamerikanischen Provinz Maynas kommende Harz, welches, wie das ostindische Takamahaka (s. Bd. 1. S. 628) von *Calophyllum Caloba* oder *longifolium* aus der gerigten Rinde fließen soll, untersucht. Das frisch ausgeflossene Harz ist farblos und durchsichtig und wird an der Luft bräunlich; aus seiner Lösung in kochendem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in großen, schön gelben, schiefen, rechtwinkligen Prismen von 1,12 spec. Gewicht, welche bei + 105°C. zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse schmelzen, in höherer Temperatur zerfällt werden, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Essigsäure und mit schön rother Farbe in Schwefelsäure lösen, aus letzterer unverändert durch Wasser gefällt werden, durch Chlor und Brom langsam eine Veränderung erleiden, durch Salpetersäure in eine stickstoffhaltige Säure und von einem Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Kohlensäure und Ameisensäure verwandelt werden, saurer Natur sind, sich in Kali, Natron und Ammoniak lösen und der Formel  $C_{28} H_9 O_8$  entsprechend zusammengesetzt sind; die durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure sich bildende Säure ist gelblichweiß, nicht krystallisirbar und nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; die bei Einwirkung der Salpetersäure von 36° sich bildende Säure ist flüchtig, flüchtig und von den Eigenschaften der Butter Säure.

*Gummi-Resina Ammoniacum*, s. Bd. 1. S. 629.

Das Ammoniakgummi harz giebt bei der Destillation mit Wasser unter Verlust seines Geruches etwas wasserklares, farbloses Del;



das Harz erhält man durch Lösen in Weingeist, Vermischen mit Wasser, Abdessilliren und Waschen des harzigen Rückstandes mit kochendem Wasser; es ist dann röthlich, durchsichtig, erweicht durch die Wärme der Hand, schmilzt bei  $+ 54^{\circ}\text{C}$ ., riecht wie das Gummiharz, ist geschmacklos, wird durch Reiben nicht elektrisch, zerfällt sich in höherer Temperatur unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, löst sich in Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen und ohne Zersetzung in Schwefelsäure, woraus es durch Wasser niedergeschlagen wird und wird durch Aether in ein lösliches und ein unlösliches Harz geschieden, von ägenden Alkalien zu einer unklaren, sehr bitterschmeckenden Flüssigkeit aufgenommen und von Salpetersäure in eine bittere Substanz verwandelt. — Johnston erhielt durch Digestion des Ammoniakgummiharzes mit Weingeist und Verdampfen ein farbloses, durchsichtiges Harz =  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_9$  zusammengesetzt.

**Gummi-Resina Asa foetida**, s. Bd. 1. S. 631.

Das ätherische Del des Stinkasandes ist bereits unter den ätherischen Oelen beschrieben worden; das Harz, ganz wie das vorige abzuscheiden, wird durch Aether in zwei verschiedene Harze geschieden; das in Aether unlösliche ist dunkelgelb, spröde, leicht schmelzbar und geschmacklos und in Alkohol, ätherischen und fetten Oelen und in Alkalien löslich, das in Aether leicht lösliche Harz ist dunkelgrünbraun, spröde, von muscheligem Bruch, riecht gewürzhaft, hat einen anfangs unbedeutenden, nachher anhaltend zwiebelartigen und bitteren Geschmack, schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung eines unangenehmen Geruches, ist in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen und unzerfällt in Schwefelsäure löslich, wird durch Chlor gebleicht, von Salpetersäure anfangs in eine pomeranzenrothe, später schwefelgelbe, bitterschmeckende Substanz und durch anhaltende Einwirkung in Dralsäure und Schleimsäure verwandelt und verbindet sich mit Salzsäure, wobei er die grünliche Farbe und seine Löslichkeit in Alkohol verliert.

Johnston erhielt aus der weingeistigen Lösung des Stinkasandes durch Verdunsten ein im Sonnenlicht sich rothfärbendes, in Weingeist und Aether lösliches Harz, welches der Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$  entsprechend zusammengesetzt war, und durch Eingießen der genannten Lösung in kochendes Wasser und längeres Kochen hiermit ein anderes geruchloses Harz, welches sehr empfindlich gegen das Licht und der Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_9$  entsprechend zusammengesetzt ist.

**Gummi-Resina Bdellium**, s. Bd. 1. S. 632.

Das ätherische Del des Bdelliums ist schwerer als Wasser, das Harz ist durchsichtig, wird durch Kochen mit Wasser weiß und schmilzt zwischen  $55$  bis  $60^{\circ}\text{C}$ . — Johnston fand das reine mit Wasser ausgekochte Harz der Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{O}_5$  entsprechend, also wie ein Sandaratharz zusammengesetzt.

**Gummi-Resina Euphorbium**, s. Bd. 1. S. 633.

Das Euphorbium enthält nach Pelletier Spuren eines ätherischen Oeles; das von Laudet aufgefundenene Gummi ist wahrscheinlich äpfelsaurer Kalk und Kali, die nach Braconnot, Pelletier und Brandes in dem Euphorbium aufgefunden wurden, während diese Chemiker kein Gummi auffinden konnten, weshalb es eigentlich nicht zu Gummiharzen zu rechnen wäre. Die Hauptmasse des Euphorbiums ist ein Harz, welches rothbraun, durchscheinend und spröde ist, jedoch vom Nagel Eindruck annimmt, idioelektrisch ist, in der Hitze schmilzt, in höherer Temperatur ohne bedeutendes Aufblähen und mit Entwicklung des

Geruches nach Benzoesäure verkohlt wird, einen süßlichen Geruch und brennenden Geschmack besitzt, sich leicht in Alkohol löst und mit fetten Oelen zusammenschmelzen läßt, ohne Zersetzung von Schwefelsäure aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt, von Salpetersäure in eine gelbe, nicht in Wasser, aber in Alkohol lösliche, bitter-schmeckende Substanz verwandelt und in der Hitze gelöst, bei der Abkühlung aber in Form einer gelben harzähnlichen Substanz niedergeschlagen wird, sich in kochender Salzsäure etwas löst, von Kalilauge nur schwierig gelöst und beim Verdünnen wieder niedergeschlagen wird, auch in Ammoniak etwas löslich ist, giftig wirkt und auf der Haut Blasen zieht. Nach Buchner und Herberger ist es ein Gemenge von einem sauren und einem basischen Harze, welche auf die Weise geschieden werden, daß man das Harz in Alkohol löst und die Lösung mit Bleizucker fällt; hierbei fällt das saure Harz mit Bleioxyd verbunden nieder; Berzelius nennt dieses Harz Euphorbium alpha-harz; man scheidet es aus seiner Verbindung mit Bleioxyd auf die Weise, daß man dasselbe mit Weingeist auswäscht und, dann in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Wasser abtröpfeln läßt und aus dem Gemenge von Schwefelblei und Harz das letztere durch Alkohol auszieht; es ist dunkelbraun, hat einen bitteren, scharfen Geschmack, verursacht unerträgliches Brennen im Schlunde und löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol und alkalischen Laugen, nur schwierig in Aether. Das Euphorbium beta-harz oder das Euphorbium wird aus der durch Bleizucker gefällten Lösung des Harzes durch Wasser als eine Verbindung mit Bleioxyd niedergeschlagen, diese wieder in Alkohol gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt; es bildet einen klaren, farblosen, in dickeren Lagen gelblichrothen Firniß, welcher glänzend und spröde ist, bitter schmeckt und im Schlund etwas Schärfe entwickelt, löst sich in Weingeist, aber wenig oder gar nicht in alkoholfreiem Aether, wird von Alkalien aufgelöst, aber durch einen Ueberschuß von Alkali gefällt und ist in der Wärme etwas in concentrirter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich. Das Euphorbium gamma-harz ist von Rose auf die Weise dargestellt worden, daß er das mit Wasser erschöpfte Euphorbium erst mit kaltem und zuletzt mit siedendem Alkohol behandelte; aus der heiß bereiteten Lösung krystallisirt es beim Verdunsten; die Lösung wird nicht, wie das krystallisirbare Elemiharz, durch Ammoniak gallertartig; sonst verhält es sich diesem Harz sehr ähnlich, und Rose glaubt auch, daß es dieselbe Zusammensetzung habe, obgleich der Kohlenstoffgehalt um 2% differirt. — Johnston fand das in kaltem Weingeist leicht lösliche, braunrothe, spröde, brüchige Harz der Formel  $C_{40}H_{32}O_6$  entsprechend, also wie ein Sandarachharz zusammengesetzt.

Bei der Untersuchung der Euphorbia Cyparissias will ganz neuerdings Kiegel eine eigenthümliche Säure, die er Euphorbiasäure nennt, gefunden haben; er erhielt sie auf die Weise, daß er die von den Wurzeln und Stengelsstücken befreite blühende Pflanze mit etwas Essigsäure zerstiess, den ausgepreßten Saft zur Entfernung des Chlorophylls erwärmte, die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak fällte, die von Niederschlag getrennte Flüssigkeit durch Verdampfen concentrirte, mit Salpetersäure ansäuerte und warm mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd vermischte, den nach dem Erkalten sich bildenden krystallinischen Niederschlag von dem neuen Bleisalz in kochendem Wasser auflöste und die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte; die Flüssigkeit wurde dann noch mit thierischer Kohle entfärbt und das Filtrat abgedampft.

wobei die Euphorbiasäure in ziemlich weißen, nadelförmigen Krystallen oder warzigen Gruppen anschießt; sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt sauer, löst sich in Wasser, schwieriger in Weingeist, und giebt in der wässerigen Lösung mit Barytwasser einen weißen, in Salpetersäure löslichen, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag und mit basischem und neutralem essigsaurem Bleioxyd ebenfalls weiße Niederschläge; mit Kali, Natron und Ammoniak bildet die Euphorbiasäure krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze; das euphorbiasaure Kali fällt Zinnchlorür, Kalkwasser, Kalksalze und Brechweinstein weiß, schwefelsaures Eisenoxydul graulichweiß und Eisenchlorid isabellgelb.

Aus der durch salpetersaures Blei gefällten Flüssigkeit des Euphorbiafastes erhielt N i e g e l durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas und Fällen mit Eichenrindendecoct einen Niederschlag, der im ausgewaschenen und noch feuchten Zustand mit Alkohol und Kalkhydrat in ganz gelinder Wärme behandelt und nach der Entfernung des aufgelösten Kalkes durch einströmende Kohlensäure beim Verdampfen der weingeistigen Lösung einen Rückstand gab, der mit wenig Wasser behandelt eine weiße Substanz hinterließ, die nach N i e g e l ein Pflanzenalkaloid sein soll.

Gummi-Resina Galbanum, s. Bd. 634.

Das Mutterharz enthält ätherisches Del, welches schon beschrieben worden, und außer Gummi ein dunkel-gelbbraunes, durchscheinendes Harz von glänzendem Bruch; dieses ist geschmacklos, löst sich nicht in schwachem, leicht in starkem Alkohol, Aether und Mandelöl, selbst in der Wärme nur unbedeutend in Terpenthinöl, leicht in concentrirter Schwefelsäure, wird von Salpetersäure unter Entwicklung von Essigsäure und Bildung von Oxalsäure in eine bittere, gelbe, spröde, nicht schmelzbare Substanz verwandelt und giebt mit Kalilauge digerirt eine Verbindung, die sich aus der alkalischen Flüssigkeit scheidet und in reinem Wasser löslich ist. — Das in Alkohol lösliche Harz des Galbanums fand J o h n s t o n der Formel  $C_{40} H_{27} O_7$  entsprechend zusammengesetzt.

Gummi-Resina Gutta, s. Bd. 1. S. 635.

Das Gummigutt ist in neuester Zeit von B ü c h n e r untersucht worden, welcher darin die unter den Farbstoffen beschriebene Fettsäure und rothbraunen Farbstoff fand. In qualitativer und quantitativer Beziehung fand er in

Ceylonischem Gummigutt und feinstem flammischem Röhrengummi

78,841

79,794 in Aether lösliche Fettsäure

4,030

0,573 in Alkohol u. Wasser löslichen Farbstoff

12,595

19,519 Gummi

4,534

0,114 Sagmehl.

Das Sagmehl des Ceylonischen Gummiguttes bestand jedoch hauptsächlich aus kleinen, schmutzigen Holztheilen, Staub und Sandkörnern. Das untersuchte Ceylonische Gummigutt war leicht, porös, von schmutzig graugelber Farbe und muscheligem und wenig glänzendem Bruch, und wird von den Eingebornen nur für den Ceylonischen Handel zubereitet, findet sich jedoch nie im europäischen Handel. Die andere Sorte war ein Musterstück aus Singapore, kommt nie in den Handel und war von rein bräunlich-gelber Farbe, gab zerrieben ein hochgelbes, dem Chromgelb nicht unähnliches Pulver und hatte einen glänzenden Bruch.

J o h n s t o n hatte schon früher das Gummigutt als ein saures Harz erkannt und der Formel  $C_{40} H_{23} O_9$  entsprechend zusammengesetzt gefunden.

**Gummi-Resina Kikekunemalo**, s. Bd. 1. S. 637 und **Resina Hedwigiae**, in diesem Band weiter unten.

**Gummi-Resina Myrrha**, s. Bd. 1. S. 637.

Die Myrrhe enthält ein Harz, welches nach Brandes durch Aether in zwei verschiedene zerlegt wird; das in Aether lösliche Harz ist rothgelb, durchscheinend, bei gewöhnlicher Temperatur weich und schmierig, wird an der Luft nach und nach fester, schmeckt anfangs wenig, hinterher stark bitter und scharf, schmilzt in der Wärme unter Aufblähen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Terpenthinöl, weniger in Mandelöl und giebt mit Ammoniak eine unklare Auflösung. Das in Aether unlösliche Harz ist braungelb, halbdurchsichtig, spröde, hart, schmilzt ruhig in der Wärme, erweicht zwischen den Zähnen wie Wachs, hat weder Geruch noch Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und den ägenden Alkalien, wenig in Terpenthinöl, noch weniger in Mandelöl, gar nicht in Aether und giebt mit Baryt eine in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche Verbindung. Das ätherische Del der Myrrhe ist bereits im ersten Band beschrieben.

**Gummi-Resina Olibanum**, s. Bd. 1. S. 639.

Der Weihrauch enthält außer dem schon beschriebenen ätherischen Oele und Gummi ein rothgelbes, sprödes, beim Trocknen zerspringendes, bei  $+100^{\circ}$  erweichendes und erst in höherer Temperatur schmelzendes, unter Verbreitung eines angenehmen Geruches brennendes, geschmackloses Harz, welches in Alkohol und Schwefelsäure löslich ist, durch Salpetersäure zerlegt wird und mit Kalilauge eine unklare, emulsionartige Lösung giebt. — Nach Johnston ist der im Handel vorkommende Weihrauch ein Gemisch von wenigstens zwei Harzen: die runden, undurchsichtigen, harten und brüchigen Stücke bekommen in Berührung mit Weingeist eine weiße Rinde und sind der Formel  $C_{40}H_{32}O_6$  entsprechend zusammengesetzt; die hellen, gelben, gewöhnlich in langen Thränen vorkommenden Stücke sind durchsichtig, weniger brüchig und enthalten ein in seinen Eigenschaften dem Colophonium ähnliches Harz, welches der Formel  $C_{40}H_{32}O_4$  entsprechend zusammengesetzt ist.

**Gummi-Resina Opoponax**, s. Bd. 1. S. 641.

Das Opoponax enthält nach Vellier nur in sehr geringer Menge ätherisches Del, dagegen aber gegen 42% Harz, welches rothgelb ist, bei  $50^{\circ}$  schmilzt, leicht in Alkohol und Aether, auch in Alkalien löslich ist und von Salpetersäure unter langsamer Einwirkung in eine gelbe, ranzig riechende Masse, Bitterstoff und Drassäure verwandelt wird.

Johnston giebt an, daß sich das grüne Harz mit brauner Farbe in Weingeist löse und beim Verdunsten dieser Lösung ein eigenthümlich riechendes, bei  $+100^{\circ}C$ . schmelzendes, dunkelbraunes Harz zurückbleibe, welches der Formel  $C_{40}H_{25}O_{14}$  entsprechend zusammengesetzt sei.

**Gummi-Resina Sagapenum**, s. Bd. 1. S. 642.

Das in dem Sagapen enthaltene ätherische Del ist schon oben beschrieben worden; das Harz besteht nach Brandes aus einem in Aether löslichen und einem darin unlöslichen; das letztere ist braungelb und spröde, schmilzt in der Hitze unter Aufblähen, hat weder Geruch noch Geschmack und löst sich leicht in Alkohol und Kalilauge, aber nicht in Aether, ätherischen und fetten Oelen und wässriger Ammoniakflüssigkeit. Das in Aether lösliche Harz ist rothgelb, durchsichtig und anfangs weich, erhärtet jedoch allmählig, schmilzt unter Aufblähen und entzündet sich, hat den Geruch des Sagapens und einen anfangs milden und fetten, später unangenehmen

und bitteren Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwierig in ätherischen und fetten Oelen und mit dunkelrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, woraus Wasser eine dunkelviolette Substanz scheidet; durch kochende Salpetersäure wird es zum Theil gelöst und in Oxalsäure verwandelt; der ungelöste Theil ist ein verändertes, gelbes, sprödes, bitter schmeckendes, etwas in Wasser, leicht in Alkohol, ätherischen und fetten Oelen, aber nicht in Aether lösliches Harz; durch Chlornasserstoffsäure wird es anfangs blafroth, dann violett, hierauf blau und beim Kochen braunroth, durch Chlornasser grün und blau gefärbt; es verbindet sich mit Kali, löst sich aber nur wenig darin.

Johnston fand, daß das rohe Sagapen mit Weingeist eine blafgelbe Lösung giebt, welche beim Verdampfen ein nach Knoblauch riechendes, bei  $+ 100^{\circ}$  flüssiges Harz hinterläßt, das nach zweistündigem Kochen mit Wasser, Auflösen in Weingeist und Verdampfen der Formel  $C_{40} H_{29} O_9$  entsprechend zusammengesetzt ist.

**Gummi-Resina Scammonium**, s. Bd. 1. S. 642.

Das Scammonium ist, wie Bd. 1. S. 644 zu ersehen, ein in quantitativer Beziehung sehr veränderliches Gemische verschiedener Pflanzenstoffe mit unorganischen Stoffen verunreinigt. Das Harz des aleppischen Scammoniums ist gleichartig und leicht in Alkohol löslich, das des smyrnischen besteht aus zwei verschiedenen Harzen. Die Pharm. wirt. hat als Resina Scammonii sehr zweckmäßig ein Präparat aufgenommen, welches wie das Jalapenharz aus ächtem Scammonium bereitet wird und sich zur medicinischen Verwendung viel besser eignet, als das Scammonium. — Johnston zog aus dem käuflichen weißen Scammonium mit Weingeist und Verdampfen ein blafgelbes, undurchsichtiges, hartes, brüchiges Harz, welches bei  $+ 142^{\circ} C.$  schmilzt und der Formel  $C_{40} H_{33} O_{20}$  entsprechend zusammengesetzt ist.

**Anhang.**

**Resina-Acajou; Acajouharz,**

Dieses Harz wird aus den westindischen Elefantentläusen (von *Anacardium occidentale*) durch Auskochen der zerquetschten Masse mit Wasser oder Behandeln derselben mit Alkohol und Waschen des durch Destillation von Weingeist befreiten Harzes mit heißem Wasser dargestellt, ist halbflüssig, schön rothbraun, klebrig, hat einen äußerst scharfen und ägenden Geschmack, erregt, auf die Haut gebracht, leicht Blasen mit andauernder Wirkung, scheint ein Gemische von Harz, Del und einem eigenthümlichen, noch unbekanntem, scharfen Stoffe zu sein und ist als Reizmittel auf die Haut vorgeschlagen worden.

**Resina-Alouchi, Alouchiharz.**

Dieses von Madagascar kommende und vielleicht von *Wintera aromatica* stammende Harz ist schmutzigweiß, innen schwärzlich marmorirt, undurchsichtig und zerreiblich, hat einen pfefferähnlichen Geruch und bitteren Geschmack und enthält nach Bonastre 6,1 Th. ätherisches Del, 68,2 Th. in Alkohol leicht lösliches Harz, 20,4 Th. in Alkohol schwerlösliches Harz und außerdem Bitterstoff, ein Ammoniaksalz, eine freie Säure und Verunreinigungen; das schwerlösliche Harz, welches Bonastre *Alouchi-camphe* nennt, krystallisirt aus heißem Alkohol in kugelig-strahlig vereinigten Nadeln, welche schmelzbar und sublimirbar sind und sich nicht mit Alkalien vereinigen.

**Resina Angelicae, Angelikaharz, Angelicin.**

Ist von Buchner in der Angelikawurzel aufgefunden worden; es

bildet zum Theil feine Prismen, zum Theil eine amorphe Masse, schmilzt in der Hitze leicht und zieht sich dabei an den Wänden der Röhre in die Höhe, so daß eine wirkliche Sublimation nicht stattfindet, erstarrt beim Erkalten, brennt in offenen Gefäßen, erhitzt nach dem Schmelzen mit ruhender Flamme, hat keinen Geruch und einen anfangs unbedeutenden, später aber andauernd brennenden und gewürzhaften Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wenig und unter Schmelzung in kochender Kalilauge, und wird aus dieser schon durch Kohlensäure, noch schneller aber durch andere Säuren abgeschieden. Buchner glaubt, daß das Angelicin in einem nahen Zusammenhange mit einem wachsartigen Stoff der Angelikawurzel stehe, welcher letztere in frischer Wurzel fast gar nicht vorkomme, dagegen in alter Wurzel in großer Menge, aber sonst gar kein Angelicin enthalten sei; dieses Angelikawachs ist gänzlich oder beinahe weiß, von etwas weicherer Consistenz als das gewöhnliche Wachs und schmilzt leicht und verbrennt ohne Rußabsccheidung mit einem etwas anderen Geruch als Bienenwachs, ist geruch- und geschmacklos, löst sich leichter als das Bienenwachs in Alkohol und Aether und scheidet sich beim Erkalten theils in Flocken, theils in warzenförmigen Anhäufungen aus und löst sich nicht merklich in schmelzender Kalilauge.

#### Resina Arbol a Brea, Breaharz, Brein.

Ist nach Bonastre der krystallisirbare Bestandtheil des Arbol a Breaharzes, welches von einem Baum auf Manilla stammt, grüngrau, weich und stark durchscheinend ist, einen starken Geruch hat und sonst dem Elemi ähnlich ist, und außer dem schon früher beschriebenen ätherischen Del gegen 61% in Alkohol leichtlösliches und 25% in Alkohol schwerlösliches Harz enthält; letzteres krystallisirt nach Baup in rhombischen Säulen oder bildet kugelförmige Gruppierungen, ist dem Elemi ähnlich und nach Dumas eben so, nämlich der Formel  $C_{40}H_{33}O$  entsprechend zusammengesetzt.

#### Resina Berengalae, Berengalaharz.

Das Berengalaharz findet sich nach Freyer zu St. Juan de Berengala in Südamerika in festen Massen, ist dunkelbraun mit einem Stich ins Grünliche, brüchig, von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack, löst sich leicht in Weingeist und ist nach Johnson der Formel  $C_{40}H_{30}O_7$  entsprechend zusammengesetzt.

#### Resina Castorei, Bibergeilharz, Castoreumresinoid.

Ist nach Brandes sowohl in dem canadischen, wie in dem sibirischen Bibergeil enthalten, in letzterem aber in weit größerer Menge als in ersterem, nämlich nahe 14% in dem canadischen und nahe 59% in dem sibirischen Bibergeil. Es ist dunkelbraun, fast schwarz, trocken, spröde, von glänzendem Bruch, leicht pulverisierbar und luftbeständig, erweicht durch die Wärme der Hand, ohne klebrig zu werden, schmilzt beim Erhitzen, entzündet sich, verbrennt mit Flamme und hinterläßt eine voluminöse Kohle, riecht schwach nach Bibergeil, hat trocken anfangs keinen, hintennach aber, nach dem Erweichen des Harzes im Munde, einen bitteren und in der weingeistigen Lösung einen bitteren, bibergeilartigen und anhaltenden Geschmack, löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in heißem Wasser, leicht in 55procentigem und stärkerem Alkohol, nicht in reinem, aber in alkoholhaltigem Aether, in heißem Terpenthinöl und Mandelöl und in kalter Schwefelsäure und Salpetersäure, wird durch diese Säuren in der Hitze verkohlt oder in Kohlenstickstoffsäure verwandelt, von Salzsäure

in der Wärme nur wenig angegriffen und diese amethystroth gefärbt, von Essigsäure mit rothgelber Farbe gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden und von den reinen und kohlenfauren Alkalien leicht gelöst.

**Resina de Giron, Gironharz.**

Dieses Harz findet sich zu Giron bei Bucamaranga in der neugranadischen Provinz Soccoro in einem goldhaltigen Alluvium, ist blasgelb, durchscheinend, leicht schmelzbar und brennt mit hellleuchtender, ruhender Flamme; es giebt bei der Destillation keine Bernsteinsäure, ist schwerer als Wasser, löst sich nicht in Weingeist, quillt in Aether auf und wird dadurch undurchsichtig, und besteht nach Boussingault aus 82,7 Kohlenstoff, 10,8 Wasserstoff und 6,5 Sauerstoff, woraus sich die Formel  $C_{69}H_{44}O_5$  berechnen läßt.

**Resina de Pasto, Pastoharz**

Das Pastoharz wurde zuerst von Boussingault beschrieben, doch konnte er von seiner Abstammung nichts weiter anführen, als daß es durch Tauschhandel von Macar nach Pasto komme und daß die Indianer von Pasto sich seiner zum Ueberziehen des Holzes, um dasselbe wasserdicht zu machen, bedienen. Ganz neuerdings giebt Goudot an, daß es von *Condaminea utilis*, einem auf den östlichen Cordilleren von Neu-Granada, an den westlichen Abhängen in der Region der Eichen wachsenden Baume stamme und die jungen Knospen, ganz nach Art unserer Pappelknospen, als eine dicke durchsichtige, grüne Schicht überziehe, bei gewöhnlicher Temperatur spröde sei und sich leicht von den Knospen trennen lasse, bei der Entwicklung der Blätter diese dünn überziehe, sich immer mehr ausbreite und endlich ganz verschwinde. Die Einwohner von Pasto verfahren bei der Zubereitung dieses als Firniß dienenden Harzes so, daß sie es nach dem Sammeln der Blattknospen mit Wasser auskochen, wodurch Unreinigkeiten und ein Theil seiner grünen Farbe beseitigt werden, dann einen Farbestoff, gewöhnlich Orlean, zusetzen und endlich in der Wärme das weiche Harz mit den Händen kneten und zu papierdünnen Blättchen austrecken, welche auf der Oberfläche der Gegenstände, welche wasserdicht gemacht werden sollen, sehr gut halten. Die innere Fläche hohler Gegenstände überziehen sie auf die Weise, daß über die Oeffnung ein Harzblatt gelegt und an den Rand dicht angedrückt, aus einer entgegengesetzten kleineren Oeffnung, in welcher ein Strohhalm luftdicht angelegt ist, die Luft angesaugt wird, wobei sich durch den Luftdruck das Harz ausdehnt, die Form des Gefäßes annimmt und sich dicht an die Wände desselben setzt. — Das Pastoharz ist nach der Beschreibung von Boussingault glasartig und so spröde, daß es sich nicht pulvern, sondern nur mit Hülfe der Raspel zertheilen läßt, wird bei 100° C. erhitzt elastisch wie Caoutchouc, und verbrennt mit leuchtender Flamme, ist etwas schwerer als Wasser, wird beim Reiben etwas elektrisch, hat weder Geruch noch Geschmack, giebt an siedendem Alkohol und Aether nur ein grünes Harz ab und schwillt dabei in letzterem wie Caoutchouc auf; auch in erwärmten fetten Oelen schwillt es nur an und in siedendem Terpenthinöl ist es gänzlich unlöslich. Wegen dieser Eigenschaften und der, weder zu springen noch sich abzuschuppen, eignet es sich vorzüglich, Gegenstände damit zu überziehen, und sie gegen die Einwirkung des Wassers, Alkohol, Aethers, der ätherischen und fetten Oele zu schützen. Es löst sich in Schwefelsäure, wird aber durch Wasser wieder abgeschieden, wird von warmer Kalilauge gelöst und erstarrt mit dieser beim Erkalten; aus der verdünnteren Lösung scheiden Säuren das Harz mit Wasser

Gemisch verbunden, aber sonst unverändert ab. Das Pastoharz ist nach Boussingault der Formel  $C_5 H_8 O$  entsprechend zusammengesetzt und kann demnach als ein Dryd des Terpenthinöles betrachtet werden. Wird das Hydrat bis zu  $+ 130^\circ$  erhitzt, so giebt es alles Wasser ab, ist nach dem Erkalten braun, sehr zähe und nur in Alkohol, Aether und Terpenthinöl löslich.

*Resina Hedwigiae, Balsamum Hedwigiae, Hedwigia-balsam, Hedwigiaharz.*

Dieses Harz fließt freiwillig aus *Hedwigia balsamifera* oder *Bursera gummifera*, eines in Westindien und Südamerika einheimischen Baumes, ist im frischen Zustande durchsichtig, gelb-röthlich, klebrig und von gewürzhaftem Geruch, und verhärtet an der Luft zu einem rothbraunen Harze, welches als *Resina de Chibou* s. *Cachibou* zuweilen in die Blätter von *Maranta lutea* gewickelt in den Handel kommen soll. Bonastre fand einen 30 Jahre alten Balsam dunkelroth, zähe, klebrig, von terpenthinartigem Geruch und brennendem Geschmack, aus 4% bitterem etwas narcotischem Extraktivstoff, Zucker und Kalisalzen, 12% ätherischem Del, welches schon oben beschrieben worden ist, 74% leicht in Alkohol löslichem, weich bleibendem Harz und 5% schwerlöslichem Harz zusammengesetzt; letzteres nennt er *Burserin*; es ist gelbweiß, pulverisierbar, in kaltem Alkohol gar nicht, in heißem Alkohol schwierig, in Aether leicht löslich, krystallisirt nicht aus Lösungen und verbindet sich nicht mit Alkalien. Dem Hedwigiaharz verhält sich wahrscheinlich das Harz von *Bursera orientalis*, welches unter dem Namen *Colophonharz* als Räuchermittel in den Handel gekommen ist, sehr ähnlich. Bereits im ersten Bande haben wir angeführt, daß die Angaben Birey's über die Abstammung des *Rikenemalo's* von *Bursera gummifera* falsch sei, wie sich aus den angegebenen Beschreibungen der Harze ergibt.

*Resina Laricis, Lerchenschwammharz.*

Dieses Harz wird nach Trommsdorff aus dem Lerchenschwamm ganz auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Jalapenharz; es ist rothbraun, hat einen glänzenden Bruch, giebt ein gelbbraunes Pulver, hat einen süßlichen Geruch und in der geistigen Lösung einen bitteren Geschmack und saure Reaction, löst sich in absolutem Alkohol, Aether, Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen und im frisch gefällten Zustande auch leicht, schwieriger aber im getrockneten Zustande in Natronlauge und wird durch überschüssiges Natron nicht daraus niedergeschlagen; die ätherische Lösung giebt beim Verdunsten ein Harz, welches viel Aether zurückhält und erst nach dem Kochen mit Wasser seine früheren Eigenschaften wieder erhält. Nach den Untersuchungen Bley's über den Lerchenschwamm scheint dieses Harz ein Gemenge mehrerer zu sein, da er sowohl durch kaltes, als auch durch heißes Wasser, durch Alkohol und endlich durch Aegkali verschiedene Harze auszog, deren Menge nahe so viel betrug, wie Trommsdorff die Ausbeute des gesammten Harzes angiebt. Ueber seine Verwendung als Verfälschungsmittel für Jalapenharz; s. diesen Artikel.

*Resina Lycopi, Wolfsfußharz.*

Nach Geiger in *Lycopus europaeus* enthalten, ist bläßgelb und anfangs weich, trocknet an der Luft nach und nach aus, wird fest und brüchig, hat einen bitteren Geschmack, wird in Wasser weich und klebrig, löst sich etwas darin und ertheilt ihm seinen bitteren Geschmack, und ist in Alkohol und Aether leicht löslich; Liebig glaubt, daß es den Bitterstoffen angehöre.



**Resina Moschi, Moschusharz.**

Wird aus dem zuvor mit Aether erschöpften Moschus durch absoluten Alkohol ausgezogen und durch mehrmaliges Verdampfen und Lösen des Rückstandes in Alkohol von 78 und 60% gereinigt; es ist gelbbraun, etwas weich und klebrig, riecht nach Moschus, schmeckt bitter, theilt dem damit digerirten Wasser den bitteren Geschmack mit und wird unter Wasser- aufnahme weich und sehr klebrig, löst sich in sehr schwachem Weingeist und in Aether und wird nur schwierig von kochender Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak aufgelöst und durch Säuren unverändert ab- geschieden. — Die von Buchner in dem Moschus aufgefundenene Moschus- säure wird sowohl von diesem, als auch von Geiger und Reimann mit der Humusäure verglichen, von der sie sich aber durch ihren Stickstoff- gehalt unterscheidet.

**Resina Populi, Schwarzpappelharz.**

Der harzige Ueberzug der Knospen (oder vielmehr die Knospen selbst) von *Populus nigra* enthält außer dem schon beschriebenen ätherischen Oel und einer großen Menge Wachs ein weiches, klebriges, grünlich- oder bräunlich-gelbes Harz, welches einen starken, angenehmen Geruch nach Storax hat, an der Luft nach und nach unter Verlust von Wasser und Oel gänzlich eintrocknet und einen Bestandtheil des Unguentum Populi ausmacht.

**Resina Opii, Opiumharz.**

Pelletier erhielt aus dem zuerst mit Wasser und dann mit Aether erschöpften Opium durch Behandlung mit Alkohol und Verdunsten der Lösung ein braunes Harz, welches beim Erhitzen schmilzt, aber nicht völlig flüchtig wird, geruch- und geschmacklos, sehr leicht in Alkohol, aber nicht in Aether löslich ist, auch von Alkalien leicht aufgenommen wird, mit Ammoniak eine beim Kochen nicht trüb werdende Lösung bildet und der Formel  $C_{32}H_{23}NO_{12}$  entsprechend zusammengesetzt ist; wegen der unvollkommenen Schmelzbarkeit glaubt Berzelius, daß dieses Harz nicht einfacher Natur sei. Ein anderes Harz erhält Bilz, als er mit kaltem und heißem Wasser erschöpftes Opium mit Alkohol auszog, den geistigen Auszug verdunstete und den Rückstand zur Entfernung des Narcotins mit Essigsäure auskochte; es war braun, schmierig (wahrscheinlich durch einen Gehalt von Fett), hatte wenig Geruch und Geschmack, löste sich wenig in kaltem, mehr in heißem Alkohol, leicht in Aether, in ätherischen und fetten Oelen und Alkalien, und ist wahrscheinlich ein Bestandtheil des vorigen Harzes.

**Resina Senegae, Senegaharz.**

Die Wurzel von *Polygala Senega* enthält nach Gehlen ein Harz, welches rothbraun, schmierig und leicht schmelzbar ist, wie die Wurzel riecht und bitter, aber wenig scharf schmeckt, in der geistigen Lösung sauer reagirt, in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen und mit rothbrauner Farbe in ägenden Alkalien löslich ist und von Salpetersäure nur unbedeutend angegriffen wird.

**Masopin.**

Mit diesem Namen bezeichnet Genth das krystallisirbare Harz eines eingetrockneten Saftes, welcher von einem in Mexiko einheimischen, dort Dschitte genannten Baume stammt und von den Eingebornen als Kau- mittel benutzt wird. Das untersuchte Stück bildete einen 9 Zoll langen und 4 Zoll dicken, verben, blasigen und rissigen, matten Cylinder von geringem spec. Gewicht, war auf den Schnittflächen glänzend, erweichte zwischen den Fingern, roch deutlich nach altem Käse und besaß fast gar

keinen Geschmack; nach dem Auskochen mit Wasser, wobei der Käsegeruch fast gänzlich verschwand und dem Wasser eine schwach saure Reaction mitgetheilt wurde, hinterblieb eine zähe und fadenziehende Masse, die sich in absolutem Alkohol bis auf eine geringe Menge Caoutchouc löste; aus der geistigen Lösung schieden sich beim Erkalten weiße, krystallinische Flocken ab, welche das Masopin darstellen; dieses bildet ein weißes, leichtes, zwischen den Fingern klebrig werdendes Pulver, ist geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether; aus der ätherischen Lösung krystallisirt es in weißen, seidenglänzenden Nadeln oder büschelförmig vereinigten Säulchen, welche bei  $+ 155^{\circ} \text{C.}$  unter Entwicklung eines angenehmen Geruches schmelzen und beim Erkalten zu einem glasähnlichen, weingelben, stark das Licht brechenden Masse von muschligem Bruch und schneeweißem Strichpulver erstarren, deren Schmelzpunkt nun schon bei  $+ 69$  bis  $70^{\circ} \text{C.}$  liegt und in seiner Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_{22} \text{H}_{18} \text{O}$  entspricht. Der trockenen Destillation unterworfen, gab das Masopin eine braune, dickflüssige, ölige, saure Masse, welche beim Kochen mit ammoniakalischem Wasser ein Del abschied, welches nach der Rectification über Kalkhydrat weingelb, dünnflüssig, von ingwerartigem Geruch, und der Formel  $\text{C}_3 \text{H}_4$  entsprechend zusammengesetzt war. Die aus der ammoniakalischen Flüssigkeit abgeschiedene Säure bildete perlmutterglänzende Blättchen und schien Zimmtsäure zu sein. — Durch langes Kochen mit Salpetersäure wird das Masopin zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche beim Verdampfen eine zähe, in Wasser mit gelber, in Kali und Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe lösliche Masse hinterläßt, deren ammoniakalische Lösung fast alle Metallsalze schmutzig weiß fällt.

#### Palmwachsharz, Cerorylin.

Das Palmwachs enthält neben dem schon oben angegebenen wachsartigen Körper einen harzartigen, welcher von Bonastre zuerst im unreinen, später von Boussingault im reinen Zustand dargestellt wurde; er ist farblos, krystallinisch, schmilzt erst über  $100^{\circ} \text{C.}$  wird dabei bernsteingelb und zerpringt beim Abkühlen nach allen Richtungen, löst sich mehr in warmem als in kaltem Alkohol, auch in Aether und flüchtigen Oelen und ist der Formel  $\text{C}_{20} \text{H}_{15} \text{O}$  entsprechend, also wie das krystallisirte Elemiharz zusammengesetzt.

#### Vernix chinensis.

Unter diesem Namen kommt im Handel ein natürlicher Balsam vor, der nach Bourciero von *Augia sinensis*, einem in China, Cochinchina und Siam wachsenden Baume stammen soll; er hat eine gelblich-braune Farbe, die Consistenz des Terpentins, einen aromatischen Geruch und einen starken, anhaltenden, adstringirenden Geschmack und breitet sich auf der Oberfläche des Wassers aus, wird dabei durchsichtig und farblos, indem er eine kleine Menge Wasser aufnimmt, welches er beim Erwärmen wieder verliert und dann sein früheres Ansehen wieder erhält; er besteht nach Macaire Prinsep aus einem farblosen, flüchtigen, mit Wasser destillirbaren, stark riechenden Oele, Benzoesäure und einem gelben Harz, löst sich in Alkohol, Aether und Terpentinöl, aber nicht in Kalklauge, und bedeckt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure mit einem schön purpurfarbigen Häutchen, welches eine Verbindung von verändertem Harz mit Schwefelsäure sein soll, ohne daß die Flüssigkeit selbst gefärbt wird. Dieser Balsam ist ein ausgezeichneten Firniß, indem er sich mit allen Farben verbindet und einen sehr festen und schönen Ueberzug bildet.

Als besonders harzhaltige Pflanzen und Pflanzentheile sind noch zu erwähnen: *Galeopsis villosa*, dessen Harz einen bitteren und zugleich eigenthümlich reizenden Geschmack besitzt; *Iris florentina*, deren Wurzel ein braungelbes, schmieriges, scharf und brennend schmeckendes Harz enthält; *Piper nigrum*, *Capsicum annum*, ein äußerst scharf und brennend schmeckendes Weichharz; *Pimpinella saxifraga*, ein extraktartiges, braunes, scharf und fragend schmeckendes Harz; *Helleborus albus*, *niger* etc. enthalten äußerst scharf und brennend schmeckende Weichharze; *Arnica montana*, ein grünlich- oder bräunlich-gelbes, scharf und bitter schmeckendes Harz in den Blumen; *Anthemis Pyrethrum* enthält in den Wurzeln ein weiches, brennend scharf schmeckendes und Speichelfluss erregendes Harz; *Daphne Mezereum* enthält ein grünes, weiches Harz von außerordentlicher Schärfe, die nach Smelin und Bar von einem fetten Del, nach Bauquelin aber von einem ätherischen Oele herrühren soll. Diese Harze können aber eben so gut unter die Extraktivstoffe gerechnet werden.

2) Den vegetabilischen Stoffen sich anschließende Körper aus dem Mineralreich.

Asphalt, s. Bd. 1. S. 803.

Der Asphalt scheint, je nach den verschiedenen Fundorten, aus sehr veränderlichen Mengen seiner näheren Bestandtheile zu bestehen; nach Boussingault besteht der von Coritambo fast nur aus Asphalten, welches nach dem genannten Naturforscher der Formel  $C_{20} H_{16} O_3$  entsprechend zusammengesetzt ist, und demnach als ein Dryd des im Bergtheer vorkommenden Petrolens (=  $C_{10} H_8$ ) betrachtet werden kann.

Bergtheer.

Dieses mineralische Produkt findet sich in Persien, Hannover und Frankreich, besonders im Departement des Niederrheins in der Gegend von Clermont am Puy de la Pège und an einigen anderen Orten. Der Bergtheer ist von der Farbe und der Consistenz des gewöhnlichen Theers, erhärtet aber bei niedriger Temperatur so weit, daß er sich brechen läßt, ist leichter als Wasser und hat einen unangenehmen Geruch nach Bergnaphtha; er läßt sich entzünden und brennt wie Naphtha mit klarer, rußender Flamme und mit Hinterlassung von Asche. — Der Bergtheer besteht nach Boussingault aus einem dem Asphalten ähnlichen festen Körper, welcher in einem flüssigen, dem sog. Petrolen aufgelöst ist, und durch Destillation geschieden wird. Das Petrolen ist blasgelb, bei  $+ 21^{\circ} C.$  von 0,891 spec. Gewicht, bei  $- 120$  noch flüssig, siedet bei  $+ 280^{\circ} C.$  und destillirt unverändert über (spec. Gewicht des Dampfes 9,415, berechnet 9,529), besitzt den eigenthümlichen, den Bergtheer und Asphalt auszeichnenden, von dem des Steinöles aber abweichenden Geruch und ist nach Boussingault der Formel  $C_{10} H_8$  entsprechend, also wie das Citronenöl, Terpentinöl, Sadebaumöl u. s. w. zusammengesetzt, von denen es sich durch das doppelte spec. Gewicht seines Dampfes unterscheidet.

Der Bergtheer wird zu denselben Zwecken, wie der gewöhnliche Theer, unter dem Namen Mastic bitumineux zum Beheeren von Häusern, Tauen u. s. w. benutzt, macht einen Bestandtheil der Firnisse zur Schätzung des Eisens gegen Rost aus und soll auch zuweilen als Zusatz beim schwarzen Siegelack benutzt werden.

In denjenigen Gebirgsarten, die nach der Annahme durch Schmelzung

und Erstarrung gebildet worden sind, findet sich in den Drüsenräumen und öfters in Begleitung von Quarzkrystallen ein im Aeußeren dem gewöhnlichen Pech ganz ähnliche Art von Erdpech, welches in der Kälte hart, aber bei  $+ 20^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  C. zuweilen so weich ist, daß es fließt, an der Luft allmählig erhärtet und den benachbarten Gegenständen den Geruch nach Naphtha mittheilt.

Bernstein, s. Bd. 1. S. 805.

Nach Schrötter ist reiner ausgesuchter Bernstein nach der Formel  $C_{10} H_8 O$  zusammengesetzt und enthält außerdem 0,21 bis 0,23 pCt. Stickstoff.

Die näheren Bestandtheile des Bernsteins werden auf die Weise getrennt, daß man sein feinstes Pulver in einem verschlossenen Gefäße wiederholt mit Aether digerirt, bis dieser nichts mehr auflöst; das Bernsteinbitumen (s. unten) bleibt hierbei ungelöst. Die ätherische Lösung ist von blaßgelber Farbe und gibt bei der Destillation mit Wasser nach der Verflüchtigung des Aether ein auf dem Wasser schwimmendes, weiches, durchsichtiges, an dünnen Rändern fast farbloses, in größeren Massen gelbes Harz, welches an den Fingern klebt, beim Stoßen wie Bernstein riecht und sehr lange weich und riechend bleibt, endlich aber seine Klebrigkeit verliert. Berzelius nimmt an, daß dieses balsamartige Harz wahrscheinlich einen Antheil des ursprünglichen Balsams, aus welchem sich der Bernstein gebildet hat, ausmache, und daß dieser Theil von dem ihn umschließenden, erhärteten Bernstein gegen die Zerstörung geschützt worden sei. Wird dieser Balsam mit Wasser destillirt, so gehen mit dem Wasser einige Tropfen ätherischen Oeles über, welches sehr löslich in Wasser ist, und er selbst ändert sich, wie der Terpentin, in ein Harz um, welches nach dem Erkalten blaßgelb, undurchsichtig und so spröde ist, daß es sich schon zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben läßt. Das mit dem Balsam erhitzte Wasser reagirt sauer und gibt beim freiwilligen Verdunsten Krystalle von Bernsteinsäure; das wässerige Destillat des Balsams aber setzt bei  $- 0^{\circ}$  kein Oel ab, hat einen starken und angenehmen Geruch nach Pfefferöl und Rosmarin und einem anfangs kühlenden, hintennach aromatischen Geschmack mit einige Zeit anhaltendem Stechen auf der Zunge. Der veränderte, d. h. von dem ätherischen Oel befreite Balsam erweicht und fließt in kochendem Wasser zusammen, erfordert aber zum Schmelzen eine hohe Hitze und wird nach dem Erkalten undurchsichtig; er löst sich leicht in Alkali, die gebildete Verbindung ist aber in einer freien Alkali enthaltenden Flüssigkeit unlöslich und enthält zwei Harze, die auf die Weise getrennt werden, daß man die alkalische Lösung zur Trodne verdunstet, dann mit Wasser übergießt und sowohl den gelösten als auch den ungelösten schleimigen Theil, jeden für sich, mit einer Säure zersetzt. Beide Harze können auch aus dem veränderten Balsam durch Behandlung mit Weingeist von 0,84 getrennt werden, indem dieser in der Kälte nur das eine mit Hinterlassung des größeren Theiles des anderen löst, oder beim Auflösen des ganzen Harzes in warmem Weingeist während des Erkaltens das eine Harz pulverförmig herausfällt und sich beim Verdunsten noch mehr abscheidet. Zuletzt hinterbleibt eine gelbe klare Lösung, die nach fortgesetzter Verdunstung ein klares, etwas weiches, nach dem flüchtigen Oele des Bernsteins noch riechendes Harz hinterläßt, welches schon bei  $+ 100^{\circ}$  flüssig wird, in Weingeist und Aether löslich ist und in ganz reinem Zustand mit Alkali eine in Weingeist und Wasser lösliche, in freiem Alkali aber unlösliche Verbindung gibt, welche bei der Zersetzung

mit Salzsäure eine sehr voluminöse, gelatinöse Masse fallen läßt, die nach dem Trocknen fast weiß ist, einen glasigen Bruch hat und beim Schmelzen unter Abgabe von Wasser gelb wird. Der andere pulverförmige Theil des veränderten Bernsteinbalsams setzt sich aus einer kochend bereiteten Lösung in absolutem Alkohol als ein schneeweißes, leichtes, voluminöses Pulver ab, schmilzt schwierig, wird dabei gelb und nach dem Erkalten nicht völlig klar, und löst sich in alkalischen Flüssigkeiten; die Lösung wird durch freies Alkali gefällt und gibt beim Verdampfen eine weiße undurchsichtige Masse, die in Wasser zwar aufschwimmt, aber sich nicht vollständig löst und bei der Zersetzung durch Säuren ein Harzhydrat abscheidet, welches in feuchtem Zustand halb durchsichtig ist. Dieses pulverförmige Harz ist die Ursache, daß das gelbe erstere Harz, wenn es von jenem beigemischt enthält, in der Lösung in Alkohol beim Verdampfen auf einer Glasplatte einen weißen erdigen Ueberzug hinterläßt.

Der selbst nach mehrmaliger Digestion mit Aether unlösliche Theil des Bernsteins ist das sog. Bernsteinbitumen; dieses bildet ein gelbes leichtes Pulver, welches noch die Haupteigenschaften des Bernsteins zeigt, beim Erhitzen an der Luft unter Entwicklung des Geruches nach verbranntem Fett braun wird und röstet, ohne zu schmelzen, in verschlossenen Gefäßen erhitzt unter Entwicklung eines farblosen, brenzlichen Oeles aber zu einer dunkelbraunen Masse schmilzt und bei fortgesetzter Destillation mit Hinterlassung von wenig Kohle fast gänzlich in ein gelbes, beinahe während der ganzen Operation nach Wachsöl und zuletzt nur nach Bernsteinöl riechendes Del verwandelt wird; bei Unterbrechung der Operation in dem Moment, wo das Bitumen schmilzt, erhält man nach dem Erkalten eine harzartige Masse, die in kleineren Stücken wie Colophon durchsichtig ist, sich leicht zerstoßen läßt und ein höchst elektrisches Pulver gibt; sie macht den Hauptbestandtheil des zur Firnißbereitung geschmolzenen Bernsteins aus. Wird diese Masse zuerst mit Alkohol behandelt, so zieht dieser eine geringe Menge eines nur sehr wenig in Alkali löslichen Harzes aus; bei der nachfolgenden Behandlung mit Aether wird der größere Theil gelöst und es hinterbleibt eine braune, klebrige Substanz; die ätherische Lösung gibt beim Verdunsten ein durchsichtiges, hartes, gelbbraunes Harz. Der in Alkohol und Aether unlösliche Theil des geschmolzenen Bernsteinbitumens ist in Terpentinöl oder Steinöl löslich, jedoch hinterbleibt eine hellgelbe, durchsichtige, elastische, in allen den angegebenen Flüssigkeiten unlösliche Materie, welche nach Verdunstung des Oeles hart und dunkel wird und wie unverändertes Bitumen aussieht; das geschmolzene Bernsteinbitumen löst sich in Terpentinöl und in fetten Oelen mit Hinterlassung der erwähnten elastischen Materie auf, und absoluter Alkohol verursacht in den Lösungen einen sehr reichlichen, Aether aber einen sehr geringen Niederschlag. (Ueber das Schmelzen des Bernsteins s. Bd. 3. S. 480 u. unter Bernsteinsäure.)

Die Produkte der trocknen Erhitzung des Bernsteins sind in der neueren Zeit von Pelletier und Walter genauer untersucht worden. Der von Vogel zuerst beobachtete sog. Bernsteincamphor, welcher gegen das Ende der trocknen Destillation des Bernsteins auftritt und auf die Weise gereinigt wird, daß man das im Retortenhalse befindliche Sublimat auspreßt, mit Weingeist auswäscht, mit Wasser auskocht und endlich mit Aether behandelt, wo er dann aus der ätherischen Lösung in gelben, dem Uranglimmer ähnlichen Blättern anschießt, ist nach den oben genannten Chemikern ein Gemenge zweier eigenthümlicher Körper mit Brandöl und einem

braunen, nicht sauren Brandharz. Wird dieser Bernsteinampbor mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von kochendem absolutem Alkohol übergossen, so hinterbleibt eine mehr dunkelgefärbte pulverige Substanz und aus dem Alkohol schießen beim Erkalten wenig gefärbte Blättchen an; durch wiederholte Behandlung mit Aether und Alkohol werden beide Körper, jedoch mit großem Verlust, gehörig getrennt. Die gelbe Substanz ist fest, nicht krystallinisch, schmilzt bei  $+ 240^{\circ}$ , ist in höherer Temperatur, doch nicht ohne Zersetzung flüchtig, löst sich nicht in Wasser und kaltem Alkohol, sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether, wird von Salpetersäure in ein rothes Harz verwandelt und gibt mit Schwefelsäure in der Wärme eine dunkelblaue Lösung mit grünlichem Stich; enthält diese Substanz aber noch etwas Brandöl beigemischt, so wird sie in der Kälte durch Schwefelsäure violettroth und in der Wärme grünlich; diese Substanz gab bei der Elementaranalyse 94,4 Theile Kohlenstoff und 5,8 Theile Wasserstoff. Die weiße Substanz, Succiferen benannt, bildet feine, abgeplattete, weiße, geruch- und geschmacklose Nadeln, schmilzt bei  $+ 160^{\circ}$  und ist in verschlossenen Gefäßen bei  $300^{\circ}$  fast ohne Zersetzung flüchtig, löst sich gar nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, mehr in kochendem Alkohol, auch in fetten und ätherischen Oelen; wird von kalten Säuren und Alkalien nicht verändert, von heißer Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt und von heißer Schwefelsäure mit rein blauer Farbe gelöst; diese Lösung wird beim Verdünnen farblos, beim Concentriren aber wieder blau. Bei der Elementaranalyse ergab sich dieselbe Zusammensetzung, wie sie für die gelbe Substanz gefunden wurde; nach den Eigenschaften aber scheint das Succiferen mit dem Idrialin, die gelbe Substanz aber mit von Laurent beschriebenen Chrysen identisch zu sein.

Die öligen Produkte der trockenen Destillation des Bernsteins bestehen der Hauptsache nach aus zwei Brandölen, von denen das eine noch vor dem Glühen der Retorte, das andere aber beim dunklen Rothglühen auftritt. Beide Oele werden durch wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure sehr flüssige, ungefärbte Oele. Das erste Oel wird im unreinen Zustande durch Schwefelsäure schön violett, das zweite aber rosenroth gefärbt; beide erleiden aber im reinen Zustand durch Schwefelsäure keine Farbenveränderung. Das erste Oel wird durch trockenes Chlornasserstoffgas unter intensivblauer Färbung gelöst und riecht dann nach Cajeputöl; durch Wasser kann jedoch alle Salzsäure ausgewaschen werden und es hinterbleibt dann ein gelbliches Oel; das zweite Oel wird durch Salzsäuregas nicht blau, und färbt sich erst nach längerer Einwirkung gelb, wobei es einen bituminösen Geruch annimmt. Chlorgas färbt das erste Oel anfangs wegen stattfindender Bildung von Chlornasserstoff blau; beide Oele geben bei längerer Behandlung mit Chlorgas zuletzt ein dickes, durchsichtiges, gelbliches, öliges Produkt, welches schwerer als Wasser ist und unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches und mit grüngeränderter Flamme brennbar ist. Die Zusammensetzung beider Oele wurde bei den verschiedenen Siedpunkten derselben zu 88,7 bis 90,49 pCt. Kohlenstoff und 10,10 bis 11,46 pCt. Wasserstoff gefunden.

Braunkohlen- und Torfharze.

In den verschiedenen Braunkohlen- und Torfarten finden sich immer Körper von harz-, wachs- oder fettartiger Natur, zuweilen zu einzelnen Absonderungen vereinigt, vor, welche meist durch Behandlung mit kochendem Aether oder Alkohol ausgezogen werden können.

In der Braunkohle von Hart bei Sloggnitz findet sich besonders auf den Querbrüchen in geringer Menge ein fossiles Harz, welches Hartit genannt worden ist. Dieses ist in der Kälte spröde und pulverisierbar, von 1,046 spec. Gewicht, schmilzt bei  $+74^{\circ}\text{C}$ ., destillirt in bedeutender Hitze fast vollständig als ein gelbes Del über, welches mit den früheren Eigenschaften wieder erstarrt, löst sich sehr gut in Aether, weniger in Alkohol und krystallisirt aus der ätherischen Lösung in kleinen, seiden-glänzenden Krystallen; nach Schrötter ist es der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5$  entsprechend zusammengesetzt, wird von kalter Schwefelsäure gar nicht verändert und wirkt selbst in der Schmelzhitze nicht auf Kalium. Schrötter fand an andern Orten des Braunkohlenlagers von Hart eine zweite Substanz, die er Hartin benannte; dieses ist weiß, nicht kneubar, aber zerreiblich, wird bei  $+200^{\circ}$  weich, und schmilzt bei  $+210^{\circ}$ , wo es aber bereits gelblich wird, destillirt bei  $+260^{\circ}$  unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und einer sauren Flüssigkeit als ölige empyreumatische Flüssigkeit über, brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol, mehr in Aether und am leichtesten in Petroleum, aus welchem es in langen prismatischen Nadeln von 1,115 spec. Gew. krystallisirt. Das Hartin ist der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2$  entsprechend zusammengesetzt. Durch Aether zog Schrötter aus derselben Braunkohle eine Substanz aus, die glänzende Flitterchen bilde, von 1,12 spec. Gewicht war und sich wie Hartin, mit dem sie auch gleiche Zusammensetzung zeigte, verhielt, aber erst bei  $+230^{\circ}$  schmolz und noch leichter zerfiel wurde. Schrötter fand in der harten Braunkohle auch amorphe Harze; der verdunstete ätherische Auszug gab beim Wiederauflösen in möglichst wenig Aether und Verdampfen ein schwarzbraunes Harz von muscheligem Bruch und Glasglanz; dieses wird bei  $+95^{\circ}$  weich, bei  $110^{\circ}$  zähe und fadenziehend, aber bei  $+160^{\circ}$ , wo die Zerlegung beginnt, noch nicht völlig dünnflüssig, und brennt mit Flamme; es ist nach der Formel  $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{O}_3$  zusammengesetzt und zerfällt bei der Behandlung mit Alkohol in ein lösliches, bei  $+120^{\circ}$  schmelzendes, von Blei- und Silber-salzen braun gefällt werdendes Alphaharz =  $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{O}_3$ , und in unlösliches, erst bei  $205^{\circ}$  erweichendes und bei  $210^{\circ}$  bereits sich ausblühendes Betaharz =  $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_3$ ; die Bleiverbindung des Alphaharzes ist  $\text{C}_{168}\text{H}_{116}\text{O}_{20} + 3\text{PbO}$ .

In verschiedenen Braunkohlenlagern findet sich zuweilen ein fossiles Harz, welches Retinit oder Retinasphalt benannt worden ist. Es bildet länglich runde, oft mehrere Loth schwere Stücke mit unebener, schmutziggrauer Rinde, hat harzartigen Bruch und Glanz, ist nur selten durchsichtig, bisweilen durchscheinend, gewöhnlich undurchsichtig, von grauer, graugelber, brauner oder rother Farbe, von 1,07 bis 1,35 spec. Gewicht, leicht schmelzbar und unter Entwicklung eines nicht unangenehmen bernsteinähnlichen Geruches und mit Hinterlassung von wenig Asche mit leuchtender, rußender Flamme brennbar. Der Retinit giebt bei der trockenen Destillation unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas ein braungelbes Del und etwas saures Wasser, aber keine Spur von Ammoniak oder Bernsteinsäure und unterscheidet sich hiernach hinreichend vom Bernstein, besteht aber wie dieser der Hauptsache nach aus zwei Harzen. Bucholz fand einen Retinit von Halle aus 91 Th. in Alkohol löslichem und 9 Th. darin unlöslichem Harz zusammengesetzt. Das in Alkohol leicht lösliche Harz giebt eine rothgelbe Lösung, löst sich wenig in

reinem, leicht in unrectificirtem Aether, gar nicht in Steinöl und Terpentinöl und nur schwierig und mit Hilfe der Wärme in fetten Oelen und verbindet sich leicht mit den Alkalien; die Verbindungen sind nur in reinem, aber nicht in alkalischem Wasser löslich. Der in Alkohol unlösliche Theil des Retinitis löst sich nicht in Wasser, nur wenig in reinem kochendem Aether (aus welchem er sich beim Erkalten wieder ausscheidet), schwierig in kochenden Oelen und ägendem Kali, schmilzt nur schwierig beim Erhitzen und zerfällt sich hierbei unter Verbreitung eines angenehmen Geruches. — Hatchet fand einen anderen Retinit von Bovey in England aus 55 Theilen in Alkohol löslichem und 42 Theilen unlöslichem Harz bestehend, welches letztere er Bitumen nennt. Johnston fand beim Verbrennen des Bitumens 13 Theile weiße aus Thonerde und etwas Kiesel Erde bestehende Asche und das in Alkohol lösliche Harz, welches hellbraun ist, bei  $+ 137^{\circ}$  schmilzt, in höherer Temperatur zerfällt, in Aether leicht löslich ist und mit Silberoxyd und Bleioxyd Verbindungen eingeht, nach der Formel  $C_{21} H_7 O_3$  zusammengesetzt. — Am Cap Sable in Nordamerika findet sich ein anderer Retinit, der nach Troost aus 55,5 Th. in Alkohol löslichem und 42,5 Theilen unlöslichem Harz besteht und 1,5 Th. aus Thonerde und Eisenoxyd bestehende Asche giebt. Bei der Durchgrabung eines hohen Hügels bei Highgate-Hill fand sich ein von dem Retinit in dem chemischen Verhalten abweichendes fossiles Harz, welches nach Thomson gelbbraun, durchsichtig, harzglänzend, von 1,046 spec. Gewicht, härter als Colophon und weicher als Copal ist, ohne Zerlegung schmilzt, dabei einen nicht unangenehmen Geruch verbreitet, ohne Rückstand mit Flamme verbrennt, von Alkohol und Aether nur wenig gelöst, aber durch letzteren undurchsichtig, weiß und leicht zerdrückbar wird, in Essigsäure und Alkalien unlöslich ist und von Schwefelsäure verkohlt und von Salpetersäure zerfällt wird. —

Auch der von Schrötter beschriebene Retinit, welcher bei Malchow in Mähren vorkommt, weicht in seinem chemischen Verhalten von den beschriebenen ab. Er bildet erbsen- bis kopsgroße Stücke von gelber gestreifter Farbe, ist undurchsichtig, spröde und von 1,5 bis 2,0 spec. Gewicht, wird bei  $+ 140^{\circ}$  durchscheinend und elastisch, schmilzt bei  $250^{\circ}$  vollständig, brennt mit Flamme, giebt bei der trocknen Destillation außer Kohlenwasserstoff und Theer auch Ameisensäure, gibt an Alkohol 1,5 % und Aether 7,5 % ab, wird durch Schwefelalkohol durchscheinend, ohne sich sonderlich zu lösen, wird aber von kalter Schwefelsäure vollständig gelöst und ist der Formel  $C_{12} H_9 O$  entsprechend zusammengesetzt.

Von mehr talgartiger Natur sind folgende fossile Körper: 1. Hatchetin, von welchem mehrere Varietäten bekannt sind: a) der von Merthyr-Lydwil in England, wo er kleine, von Kalkspath umgebene Gänge in dem zur Steinkohlenformation gehörigen Eisenerz ausfüllt, ist nach Conybeare hellgelb und grünlich, in dünnen Lagen durchsichtig und bei  $+ 76,6^{\circ}$  schmelzbar, geht bei der Destillation mit bituminösem Geruch über und löst sich in Aether, bei dessen Verdunsten weiche, geruchlose Tropfen hinterbleiben; b) der von Loch-Fyne in Schottland, wo er sich in einem Torfsumpf auf dem Wasser schwimmend fand, ist nach Conybeare farblos, voll von Luftblasen, deshalb nur von 0,6078, ungeschmolzen aber von 0,983 spec. Gewicht, bei  $+ 47^{\circ}$  schmelzbar und bei  $+ 143^{\circ}$  destillirbar; c) der von Glas-morgan-shire ist nach Johnston von 0,916 spec. Gewicht und bei  $+ 64^{\circ} C.$  schmelzbar, wird durch langes Liegen an der Luft schwarz, löst sich am leichtesten in kochendem Aether



und bildet damit beim Erkalten ein krystallinisches Gerinnsel, wird durch Schwefelsäure verkohlt, aber nicht von Salpetersäure verändert, und besteht aus 85,91 Th. Kohlenstoff und 14,62 Th. Wasserstoff, wäre also ein  $\text{C}_2\text{H}$ ; d) der von St. Gallen, welcher von Könlein entdeckt und von Stromeyer untersucht, von letzterem auch Schererit benannt wurde. Er findet sich in den Braunkohlenlagern vor Uznach theils in einzelnen Gruppen, theils als Ueberzug einzelner Holzstücke, welche auch inwendig davon durchdrungen sind, und wird durch Behandlung mit kochendem Alkohol ausgezogen. Der Schererit ist farblos, durchscheinend, perlmutterglänzend, ohne Geruch und Geschmack, etwas schwerer als Wasser und leicht zerdrückbar, fühlt sich fettig an, schmilzt bei  $+45^\circ$ , wird dabei durchsichtig und bleibt oft noch lange nach dem Erkalten flüssig, bis er zuletzt von selbst oder bei der Berührung mit einem fremden Körper augenblicklich zu einer krystallinischen, aus vierseitigen Nadeln verwebten Masse erstarrt. Bei  $+200^\circ$  geht er unverändert über und das Destillat scheidet sich in einen festen und flüssigen, aber gleich zusammengesetzten Körper; an offener Luft erhitzt, verbrennt er mit leuchtender ruhender Flamme unter Verbreitung eines nicht unangenehmen Geruches und gibt keinen Rückstand. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt beim Verdunsten oder Erkalten dieser Lösungen und läßt sich mit ätherischen und fetten Oelen zusammenschmelzen. Der Schererit wird in Chlorgas unter Absorption desselben zuerst flüssig und bildet dann eine körnig krystallinische Verbindung, die von Chlor nicht weiter verändert wird, einen angenehmen Geruch besitzt, nicht schmelzbar, aber neutral und unter Abscheidung von wenig Salzsäure und Kohle unverändert destillirbar ist und sich leicht in Alkohol löst. Salpetersäure wirkt nur im concentrirten und heißen Zustand auf den Schererit, Schwefelsäure löst ihn aber auf und bildet damit eine Verbindung, die mit Baryt ein in Wasser lösliches Salz gibt; Salzsäure und Essigsäure, so wie auch die ägenden Alkalien wirken nicht auf den Schererit. Macaire-Princep will ihn aus 73 Th. Kohlenstoff und 24 Th. Wasserstoff zusammengesetzt gefunden haben, was der empirischen Formel  $\text{C}_2\text{H}_2$  entspricht, aber neuerdings fand ihn Kraus aus 92,45 Th. Kohlenstoff und 7,42 Th. Wasserstoff bestehend, wonach er ein  $\text{C}_2\text{H}$  wäre.

2) Naphthein findet sich zwischen Krystallen von kohlensaurem Kalk, die sich in dem Uebergangskalk der Gegend von Beau lieu im Dep. Maine und Loire bilden, und ist von Zaubert und Desvaur beschrieben worden. Frisch zu Tage gebracht ist das Naphthein durchscheinend, gelbgrün und vom Geruch der Naphtha, an der Luft wird es aber rothgelb und unklar; es hat eine gelatinöse schmierige Consistenz, fühlt sich fettig an, ist leichter als Wasser, schmilzt bei  $51^\circ\text{C}$ , verursacht dann auf Papier einen Fettfleck, läßt sich auf glühenden Kohlen nicht entzünden, raucht aber dann und riecht nach Fett, und löst sich in kochendem absolutem Alkohol, in Aether und Terpenthinöl, aber nicht in kochender Kalilauge; es enthält wahrscheinlich eine Eisenorydulverbindung.

3) Idrialin wurde von Dumas in dem Quecksilberlebererz von Idria aufgefunden und daraus auf die Weise abgetrieben, daß man Erz entweder erhitzt, für sich oder in einem Strom von Kohlenensäuregas, wobei das Idrialin, jedoch leicht mit etwas Quecksilber, sublimirt, oder noch besser mit Terpenthinöl kocht in einem Apparat, in welchem die sich bildenden Dämpfe verdichten und wieder zurückfließen können (nach Schrötter soll man beim Kochen unter erhöhtem Druck eine größere Ausbeute

erhalten); das aus dem abgekühlten Oele abgetriebene Zbrialin wird gepreßt und durch Waschen mit Alkohol vom Terpenthinöl befreit. Es bildet farblose feine Krystalle, ist schwierig zu schmelzen und fängt schon bei dem Schmelzpunkt an zerlegt zu werden, weshalb auch seine Gewinnung durch Erhitzung des Erzes mit großem Verlust verbunden ist. Es löst sich nicht in Wasser, nur sehr wenig in Alkohol und Aether, am besten in kochendem Terpenthinöl, geht mit Chlor eine feste Verbindung ein, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön dunkelblauer Farbe und bildet damit eine Verbindung, die mit Kali ein in silberglänzenden Schuppen krystallisirendes Salz giebt, ist nach Dumas und Schrötter der Formel  $C_3 H$  entsprechend zusammengesetzt und bildet nach Laurent mit Salpetersäure eine neue, nach der Formel  $C_{15} H_4 NO_5$  zusammengesetzte Säure.

4) Elasticisches Erdharz ist bis jetzt nur an drei Orten, nämlich in der Grube Ddin in Derbyshire auf Bleiglanz führenden Gängen, ferner in einer Steinkohlengrube bei Montrelais auf Gängen des zur Kohlenformation gehörenden Sandsteins, und endlich in einer Steinkohlengrube bei South-Bury in Massachusetts aufgefunden worden. Es ist braun oder schwarzbraun, in dünnen Lagen durchscheinend, elastisch und weich, jedoch auch erhärtet und lederartig, wischt wie Caoutchouc Bleistiftstriche aus, beschmutzt aber das Papier, ist gewöhnlich leichter und nur bei Einschluß von fremden Mineralien schwerer als Wasser, schmilzt leicht, aber unter Veränderung, und entzündet sich bei stärkerer Erhitzung, wobei es mit leuchtender, rußender Flamme verbrennt und mehr oder weniger Asche hinterläßt. In kaltem Terpenthinöl und Steinöl schwillt das Erdharz auf; kochender Aether und Terpenthinöl entziehen ihm eine Art weichen Harzes, welches nach dem Verdampfen mit gelbbrauner Farbe und ohne alle Elasticität hinterbleibt, während der in diesen Flüssigkeiten unlösliche Theil eine grauliche, trockene, papierartige, schwierig verbrennbare Masse darstellt. Das Erdpech wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht verändert und nur durch langes Kochen mit Salpetersäure in die gewöhnlichen Produkte verwandelt. Nach Henry enthält das Erdharz zwischen 36 bis 40% Sauerstoff, Johnston konnte in drei verschiedenen Orten aber nur zwischen 85,4 bis 86,1 Kohlenstoff und 12,5 bis 13,3 Wasserstoff finden.

5) Ozokerit, fossiles Wachs, findet sich in derben Massen (von 80 bis 100 Pfund) von ziemlicher Mächtigkeit unter einem Lager von bituminösem Thonschiefer bei Slanit im Buchauer Kreise der Moldau und wurde zuerst von Glocker beschrieben, seine weiteren Eigenschaften aber und die Zusammensetzung von Magnus, Schrötter und Malaguti, sowie die eines bei Newcastile an der Tyne gefundenen von Johnston ermittelt. Der Ozokerit bildet gelbbraune Massen, die bei gewissen Richtungen in's Grüne schillern, ist an den dünnen Ranten durchscheinend, etwas härter als Wachs, aber wie dieses schon durch die Wärme der Hand knetbar und von 0,955 (Glocker) bis 0,946 (Malaguti) spec. Gewicht, schmilzt bei  $+ 84^\circ$  und kocht bei  $+ 300^\circ$ , brennt mit einer leuchtenden, wenig rußenden Flamme, mit Hinterlassung von wenig Kohle, die jedoch völlig verbrannt werden kann, und riecht schwach nach Erdpech; er löst sich nicht in Wasser, unbedeutend in Alkohol und Aether, sehr leicht in ätherischen und fetten Oelen, verbindet sich nicht mit Alkalien und wird nicht von Chlornasser angegriffen, schmelzend aber durch Chlorgas so verändert, daß er nachher weicher und in Aether löslich ist;

Schwefelsäure greift ihn in der Kälte nicht an, beim Erhitzen schwärzt sie sich aber unter Entwicklung schwefeliger Säure und Wasser fällt dann daraus braune Flocken, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bei der Behandlung mit kochendem Aether an diesen eine Substanz abgiebt, welche sich beim Erkalten weiß, flockig und wachsähnlich abscheidet, bei  $+ 72^{\circ}$  schmelzbar und wenig in Alkohol löslich ist und bei der trockenen Destillation außer 3,10 Th. Kohle noch 10,34 Th. Gas, 74,01 Th. ölige Substanzen und 12,55 Th. einer krystallinischen Masse giebt, welche bei der Behandlung des Destillates mit Aether und Abpressen der Flüssigkeit als perlmutterglänzender, fettiger, bei  $+ 75$  bis  $77^{\circ}$  C. schmelzender und bei  $+ 300^{\circ}$  siedender Rückstand bleibt, aber bei jeder neuen Destillation immer wieder etwas Del giebt, bis es nach mehrmaliger Rectification fast unzersezt destillirbar ist, wo es dann bei  $+ 56^{\circ}$  schmilzt, in heißem Aether und in kochendem absolutem Alkohol löslich ist und nach Malaguti aus 85,96 Th. Kohlenstoff und 14,04 Th. Wasserstoff besteht, also ein  $\text{C H}$  ist. Die ätherische Lösung des Destillates giebt beim Verdunsten ein rothbraunes Del, welches bei auffallendem Licht grün erscheint, bei  $0^{\circ}$  etwas Paraffin absetzt, durch Schwefelsäure entfärbt wird und bei der Destillation zuerst ein blaßgelbes, durchsichtiges Del und zuletzt Paraffin giebt. — Von Salpetersäure wird der Dzoferit wenig angegriffen; beim Kochen damit entwickelt sich zwar Stickstoffoxydgas, aber der ungelöste Theil ist unverändert. Der Dzoferit besteht aus 85,8 bis 86,2 Th. Kohlenstoff und 13,15 bis 14,16 Th. Wasserstoff, ist aber ein Gemische mehrerer gleichartig zusammengesetzter Körper, denn er giebt nach Malaguti bei der Behandlung mit kochendem Alkohol von 0,813 spec. Gewicht unter Rücklassung einer braunen, bei  $+ 90^{\circ}$  C. schmelzenden Masse von 0,957 spec. Gewicht an den Alkohol eine farblose oder blaßgelbe Substanz ab, die bei der ersten Auskochung von 0,845 spec. Gewicht war und bei  $+ 75^{\circ}$  schmolz, bei der zweiten Auskochung aber von 0,882 spec. Gewicht war, und bei  $+ 78^{\circ}$  schmolz. — Der Dzoferit wird von den Bewohnern der Moldau zu Lichtern gebraucht, die sehr gut brennen und beim Anblasen angenehm riechen.

6) Fichtelit ist zuerst von B. Trommsdorff beschrieben; er findet sich in einem fast größtentheils aus verfaultem Holz, Haseln, Birken, Erlen, Fichten und Föhren bestehenden Torflager bei Redwitz am Fichtelgebirge in den Spalten des Holzes als eine gelbliche, fettartige Substanz und wird durch heißen Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der geistigen Lösung krystallisirt der Fichtelit in weißen, der Borsäure ähnlichen und fettig anzufühlenden Blättern; er ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei  $107,5^{\circ}$ , ist nach dem Erstarren von 0,88 spec. Gewicht, destillirt unverändert über, läßt sich an der Luft entzünden und brennt mit gelber, rußender Flamme, löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, aber in weniger als seinem gleichen Gewicht warmem Aether, leicht in fetten und flüchtigen Oelen, wird von Salpetersäure gar nicht und von Schwefelsäure nur wenig angegriffen und von Kali nicht gelöst, wirkt nicht auf Kalium und ist nach der Formel  $\text{C}_2 \text{H}$  zusammengesetzt. — Bromeis beschreibt von demselben Fundort eine Varietät, welche bei  $46^{\circ}$  schmilzt, ebenfalls flüchtig, sehr leicht löslich in Aether und nach der Formel  $\text{C}_{20} \text{H}_{15}$  zusammengesetzt ist. — Schrötter beschreibt noch eine dritte Zalgart von demselben Fundort; dieser Fichtelit ist weiß, schmilzt schon bei  $+ 39^{\circ}$ , zeigt aber dabei deutlich eingemengte, erst bei  $100^{\circ}$  schmelzende Krystalle. Durch Behandlung desselben Torfes mit Aether und

Verdunstung des Auszuges erhielt der letztere Chemiker weiße Nadeln und einen ölartigen Körper; das Del färbte sich allmählig dunkler und schied ein dickes Harz aus, worauf sich die hiervon getrennte gelbe Flüssigkeit nicht weiter veränderte; sie roch benzoëähnlich, war schwer in Alkohol, leicht in Aether und in Schwefelsäure löslich und nach der Formel  $C_4 H_3$  zusammengesetzt. Die weißen Nadeln wurden bei  $137^\circ$  flüchtig, doch zeigten sich noch einzelne erst bei  $160^\circ$  verschwindende Körner und waren nach der Formel  $C_{23} H_{19} O_2$  zusammengesetzt.

In den Ueberresten eines früher vorhandenen Tannenwaldes in den dänischen Torfmooren hat Forchhammer vier verschiedene Körper aufgefunden, von denen zwei krystallisirt in den Inter-cellulargängen der Stämme, in den Zwischenräumen von Rinde und Holz und in den Rissen des Holzes vorkommen, die beiden anderen aber die ganze Holzmasse durchdringen. — Die beiden krystallisirten Körper sind Teforetin und Phylloretin benannt worden und werden durch Krystallisation aus Alkohol getrennt, wo das Teforetin zuerst, das Phylloretin zuletzt krystallisirt. Das Teforetin bildet farblose Prismen, ist von 1,008 spec. Gewicht, schmilzt bei  $+45^\circ$ , destillirt bei dem Siedepunkt des Quecksilbers unverändert über, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol, leicht in Aether, wird durch Chlor unter Abcheidung von Salzsäure und Substitution von Chlor verändert, durch Salpetersäure in Dralsäure und eine braune, harzartige Materie verwandelt und besteht aus 87,17 Th. Kohlenstoff und 12,84 Th. Wasserstoff, woraus sich die empirische Formel  $C_8 H_9$  berechnen läßt. Das Phylloretin krystallisirt in farblosen, glimmerartigen Blättern, schmilzt bei  $87,5^\circ$ , kocht beim Siedepunkt des Quecksilbers, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und besteht aus 90,18 Th. Kohlenstoff und 9,24 Th. Wasserstoff, woraus die Formel  $C_5 H_3$  berechnet worden ist. — Die beiden anderen Körper, das Xyloretin und Voloretin sind sauerstoffhaltig und werden durch kochenden Alkohol aus dem Holze gezogen. Das Xyloretin wird durch Verdampfen des abgekühlten und filtrirten Auszuges und Behandeln des Rückstandes mit Aether krystallisirt erhalten, schmilzt bei  $165^\circ$ , ist ohne Zersetzung nicht flüchtig, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und ist nach der Mittelberechnung von 5 Analysen nach der Formel  $C_{40} H_{33} O_4$  zusammengesetzt. Das Voloretin, welches sich beim Erkalten des geistigen Auszuges als ein graubraunes Pulver abscheidet, schmilzt im gereinigten Zustand zwischen  $75$  bis  $76^\circ$  und wird in größerer Menge aus einer grauen erdigen Substanz erhalten, welche sich in den hohlen fossilen Tannensstämmen vorfindet und ist auch in einer Torfart von Jütland, Lyseklyre benannt, sowie auch in den frischen und abgefallenen Nadeln der Nadelbölzer enthalten; Forchhammer erhielt bei der Analyse verschiedene Resultate, so daß er die Formel für das Voloretin zu  $C_{40} H_{32} + 3 HO$ ,  $+ 5 HO$  und  $+ 6 HO$  berechnen konnte.

In den niederländischen Torfarten hat Mulder vier bis sechs Harze aufgefunden und ihre Zusammensetzung ermittelt. Der friesländische Torf enthält vier Harze, welche den Formeln  $9 O + C_{50} H_{40}$ ,  $+ C_{77} H_{67}$ ,  $+ C_{104} H_{94}$  und  $C_{131} H_{21}$  entsprechend zusammengesetzt sind, und der leichte friesische Torf aus höheren Gegenden zwei Harze, deren Zusammensetzung sich durch  $C_{35} H_{28} O_3$  und  $C_{90} H_{84} O_6$  ausdrücken läßt.

In den Steinkohlenlagern von Leeds und Newcastlle findet sich eine eigenthümliche Substanz, welche Middletonit benannt wird; dieser bildet kleine, runde, leicht zerreibliche, durchscheinende, röthlich braune Massen von 1,6 spec. Gewicht, wird an der Luft schwarz, schmilzt und zerfällt

sich noch nicht bei  $220^{\circ}$ , wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure verändert, und besteht nach Johnston aus 86,4 Th. Kohlenstoff, 8,0 Th. Wasserstoff und 5,6 Th. Sauerstoff, woraus sich, wenn die Analyse fehlerfrei ist, die Formel  $C_{20}H_{11}O$  oder  $10C_2H + HO$  berechnen läßt.

Petroleum, s. Bd. 1. S. 804.

Aus dem Petroleum des Handels erhielt Unverdorben durch fractionirte Destillation ein farbloses, bei  $95^{\circ}C.$  siedendes, und ein diesem ähnliches, aber erst bei  $112^{\circ}$  siedendes und ein schwach riechendes, gelbliches, bei  $313^{\circ}$  siedendes Del und einen Rückstand, der an Alkohol etwas Bergtalg, und nachher an Aether einen pulverförmigen Körper und ein Kalisalz abgab, dessen Säure mit den Fettsäuren ähnlich zu sein scheint; der in Alkohol und Aether unlösliche Theil bestand aus einem auch in Kali unlöslichen bituminösen Harz.

Der bituminöse Kalk von Travers in Neuschotel giebt bei der Erhitzung in verschlossenen Gefäßen ein dickes, zähes, sehr unangenehm riechendes Destillat, welches bei der nachmaligen Rectification ein übel riechendes Petroleum giebt; Saussure reinigte dasselbe von den fremden Bestandtheilen und fand es nachher mit dem gewöhnlichen identisch, was auch mit dem destillirten Petroleum von Sabian und aus dem Departement l'Ain in Frankreich und der Naphtha von Amiano der Fall ist.

Das in der Nachbarschaft von Tegernsee in Baiern vorkommende Petroleum ist von v. Kobell untersucht worden. Es hat eine dunkelbraune, in's Grüne spielende Farbe, ist unter  $20^{\circ}$  schwerflüssig, fast steif, von 0,835 spec. Gewicht und starkem durchdringendem Geruch, aber von wenig Geschmack; bei fractionirter Destillation gab es ein bei 75 bis  $79^{\circ}C.$  siedendes Del von 0,778 spec. Gewicht und ein bei  $6^{\circ}C.$  zu einer krySTALLINISCHEN Masse erstarrendes Destillat, das nach dem Auspressen des Deles aus Paraffin bestand; das ausgepresste Del war gelblich gefärbt, von 0,812 spec. Gewicht, noch ranzig, löste sich nur in kochendem Alkohol und wurde durch ein Gemische von Schwefelsäure und Salpeter zerlegt und in Quellsäure verwandelt. Die dritte Fraction der Destillation bestand aus einer gesättigten Auflösung von Paraffin in einem flüchtigen Dele und wurde schon bei  $+13^{\circ}C.$  fest.

Die Untersuchung des Petroleums von Rangoon ist von Gregory angestellt worden und hat fast dieselben Resultate gegeben; es ist butterartig, bräunlich mit einem Stich in's Grünliche, erst bei  $+46^{\circ}$  völlig flüssig, von 0,880 spec. Gewicht und nicht unangenehmem Geruch; das flüchtigste Del desselben war farblos, leichtflüssig, von 0,744 spec. Gewicht und kochte bei  $82^{\circ}$ .

Durch Destillation der Steinkohlen (von Drlawann bei Brünn) mit Wasser erhält Reichenbach ein öliges Destillat, dessen Eigenschaften ganz mit dem rectificirten Petroleum von Amiano übereinstimmend waren. Dieses und die von Kobell und Gregory nachgewiesene Gegenwart des Paraffins (eines bei der trockenen Destillation organischer Substanzen sich bildenden Produktes, worüber weiter unten) machen es sehr wahrscheinlich, daß das Petroleum das Produkt des Steinkohlenbildungsprocesses sei und daß es an solchen Stellen durch unterirdische Wärme der durch vulkanische Ursache erhitzten Lager in die darüber liegenden kälteren Erdschichten hinaufgetrieben wird.

Die Eigenschaften des Petroleums sind am genauesten von Saussure studirt worden. Durch wiederholte Destillation ohne Wasser, wobei immer nur die zuerst übergegangenen Theile aufgesammelt wurden, erhielt

er ein Destillat, welches farblos, dünnflüssig wie Alkohol und von 0,753 spec. Gewicht war, anfangs bei 70°, später bei 89° C. kochte, von schwachem Geruch und ohne Geschmack war, sich leicht entzündete und mit leuchtender, stark ruhender Flamme verbrannte. Dieses reine Petroleum wird weder von der Luft noch vom Licht verändert, brennt in Dampf- form mit atmosphärischer Luft vermengt wie ölbildendes Gas, läßt sich aber nicht durch den elektrischen Funken entzünden, außer bei Gegenwart von Wasserstoffgas oder einer größeren Menge von atmosphärischer Luft, wo aber dann diese Mischung die stärksten Eudiometer zerschmettert. Beim Leiten des Petroleumdampfes durch eine glühende Porcellanröhre setzt sich metallglänzende Kohle ab und man erhält neben Kohlenwasserstoff im Minimum ein brennliches Del, gemengt mit Kohle und einer festen, flüchtigen Substanz, die sich schon bei + 35° daraus in farblosen, durchsichtigen, rhomboidalen Tafeln sublimiren läßt. In Wasser ist das Petroleum unlöslich, theilt ihm aber den Geruch mit. Absoluter Alkohol läßt sich in allen Verhältnissen damit mischen, während Alkohol von 0,82 nur  $\frac{1}{5}$  und von 0,835 spec. Gewicht sogar nur 0,14 seines Gewichtes löst; ätherische und fette Oele und Aether lassen sich in allen Verhältnissen damit mischen. Das Petroleum löst im Kochen ohngefähr  $\frac{1}{2}$  seines Gewichtes Schwefel und  $\frac{1}{16}$  Phosphor auf, welche sich beim Erkalten größtentheils wieder ausscheiden; auch Jod wird bis  $\frac{1}{8}$  aufgelöst. Chlorgas hindurch geleitet, zersetzt das Petroleum unter Bildung von Salzsäure, die theils entweicht, theils die Flüssigkeit rauchend macht, welche nach dem Waschen mit Wasser ein im Aeußeren dem ursprünglichen Petroleum zwar ähnliches Del giebt, das aber von 0,884 spec. Gewicht, etwas weniger brennbar und in wasserfreiem Alkohol löslicher ist und durch die Einwirkung von Säuren leichter verändert wird. Von Chlorwasserstoffgas absorhirt das Petroleum sein  $2\frac{1}{2}$  faches Volumen, ohne sich zu verändern; rauchende Schwefelsäure wirkt in der Kälte gar nicht und in der Wärme nur wenig darauf, und rauchende farblose Salpetersäure wird erst in der Wärme davon gelb, scheint aber auf das Petroleum nicht verändernd zu wirken. Alkale vereinigen sich nicht mit dem Petroleum, jedoch nimmt es sein  $2\frac{1}{2}$  faches Volumen Ammoniakgas auf. Gegen die leicht oxydirbaren Metalle verhält sich das Petroleum indifferent, weshalb es zur Aufbewahrung der Alkalimetalle benutzt wird, um diese gegen den Zutritt des Sauerstoffes zu schützen. Zucker, Gummi und Stärke, auch Bernstein, sind gar nicht, Gummilack, Caoutchouc und Copal sehr wenig, verschiedene Harze aber in Petroleum leicht löslich; Wachs zerfällt in der Kälte darin, löst sich aber wenig auf, in der Wärme vermischen sie sich jedoch in allen Verhältnissen.

Die Zusammensetzung des Petroleums ist von mehreren Chemikern ermittelt worden; es besteht nach

Sausurre		Blanchet u. Sell		Dumas	Heß
flüchtigeres v. 0,753 sp. G.	weniger flüchtig v. 0,836 sp. G.	Siedp. = 94° Sp. G. = 0,794	Siedp. = 215° Sp. G. = 0,819	unben. Siedp. u. sp. Gew.	von verschied. Siedp. u. sp. Gew.
84,65	88,02	85,40	87,7	86,40	85,96 Kohlenst.
13,31	11,98	14,23	13,0	12,70	14,04 Wasserst.

Nach Sausurre's und Dumas' Analysen wäre die Formel  $C_6 H_5$  oder richtiger  $C_3 H_{2,5}$ , da hiemit das spec. Gewicht des Dampfes (= 2,8724) stimmt, nach Heß und Blanchet und Sell (für das leichtere Del) =  $CH$ , nach den letzteren Chemikern für das schwerere Del etwa  $C_9 H_8$ .

## Dritter Anhang.

Den organischen Säuren sich anschließende Säuren aus dem Mineralreich sind folgende:

Honigsteinsäure wurde von Klaproth in dem bis jetzt nur in den Braunkohlen zu Artern in Thüringen vorkommenden Honigstein entdeckt und ist nach Wöhler am besten auf die Weise abzuscheiden, daß man das fein gepulverte Mineral mit kohlensaurem Ammoniak kocht, die sich abscheidende Thonerde abfiltrirt und die Flüssigkeit krystallisiren läßt, die reinen Krystalle von honigsteinsaurem Ammoniak in Wasser löst und mit Bleizuckerlösung fällt, das ausgewaschene honigsteinsaure Bleioryd aber in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die Flüssigkeit abfiltrirt, zur Syrupconsistenz verdampft und dann freiwillig weiter verdunsten läßt, wobei die Honigsteinsäure zu einer aus feinen Krystallnadeln verwebten Masse eintrocknet; sie hat einen scharf sauren Geschmack, ist luftbeständig, bleibt beim Kochpunkt der Schwefelsäure noch unzerlegt, giebt bei der trocknen Destillation ohne Rücklassung von Kohle und ohne Auftreten irgend eines brenzlichen Geruches ein krystallisirtes, schmelzbares, saures Sublimat, löst sich leicht in Wasser und kaltem Alkohol, auch in warmer Schwefelsäure, welche sich ohne Zerlegung der Honigsteinsäure wieder abdampfen läßt, und wird selbst von der concentrirtesten und kochenden Salpetersäure nicht aufgelöst oder verändert. Liebig und Wöhler nahmen die Zusammensetzung nach der Analyse des bei  $+ 180^{\circ}$  getrockneten Silberfalzes zu  $C_4 O_3$  an; spätere Untersuchungen von Liebig und Pelouze ergeben aber, daß die bei  $100^{\circ}$  getrockneten honigsteinsauren Salze 1 Aequiv. Wasser zurückhalten, beim weiteren Erhitzen aber, mit Ausnahme des Silberfalzes, welches erst bei  $180^{\circ}$  noch 1 Aequiv. Wasser abgiebt, zerlegt werden, wonach die Zusammensetzung der Honigsteinsäure durch  $C_4 H O_4$  ausgedrückt werden müsse und sie entweder als  $C_4 O_3 + HO$  oder als die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radikals, nämlich als  $C_4 O_4 + H$  betrachtet werden könne. Die untersuchten Salze sind: neutrales honigsteinsaures Kali bildet unregelmäßige strahlige Krystalle; saures honigsteinsaures Kali, früher von Bauquelin als Honigsteinsäure beschrieben, krystallisirt in sechsseitigen unsymmetrischen Prismen mit schief angelegter Endfläche, schmeckt und reagirt sauer, löst sich schwer in Wasser und giebt beim Erhitzen anfangs Krystallwasser; honigsteinsaures Natron bildet feine seidenglänzende Nadeln; honigsteinsaures Ammoniak bildet bedeutend große, durchsichtige, glänzende Krystalle in zwei verschiedenen Formen, welche beide gerade geschobene Prismen sind; honigsteinsaurer Baryt ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in überschüssiger Säure und krystallisirt dann; honigsteinsaurer Kalk fällt in großen weißen Flocken nieder, die nach dem Trocknen weiche, leichte, aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehende Massen bilden; honigsteinsäure Thonerde ist der natürliche Honigstein, welcher sich in durchsichtige, gelbe oder rothgelbe Quadratoctaëdern mit theils glatten und glänzenden, theils rauhen Flächen vorfindet, von 1,58 bis 1,66 spec. Gewicht ist, beim Reiben negativ elektrisch und beim Brennen weiß wird, nach Wöhler aus 14,5 Thonerde, 41,4 Honigsteinsäure und 44,1 Krystallwasser besteht (außerdem noch eine Spur Harz enthält, welches seine Farbe und auch seinen aromatischen Geruch bedingt), beim Kochen mit Wasser an dieses ein saures Salz abgiebt, in Säuren unter Bildung des sauren Salzes löslich ist und sich auch in Alkalien vollständig und in kohlensauren Alkalien unter Rücklassung

der Thonerde auflöst; honigsteinsaures Eisenoryd ist ein isabellgelbes, nicht in Wasser, aber in Säuren lösliches Pulver; honigsteinsaures Bleioryd bildet beim Entstehen einen weißen voluminösen Niederschlag, der bald zu einem schwerförmigen Pulver zusammensinkt, aus dem Wasser ein saures Salz auszieht; honigsteinsaures Kupferoryd bildet anfangs einen sehr voluminösen, hellblauen Niederschlag, der auf dem Filter immer dunkler und dichter wird, bis er zuletzt ein schön hellblaues, aus feinen Krystallen bestehendes Pulver darstellt; honigsteinsaures Silberoryd bildet ein weißes, am Licht nicht schwarz werdendes Pulver, verliert bei  $180^{\circ}$  1 Aequiv. Wasser unter Dunkelfärbung und verpufft beim stärkerem Erhitzen unter Reduktion des Silbers schwach mit Zischen; honigsteinsaures Silberoryd-Kali bildet gerade, sechsseitige Prismen mit gerade angelegter Endfläche, ist durchsichtig, stark glänzend und wird beim Erhitzen zerlegt, indem es erst undurchsichtig wird, und dann sich plötzlich unter einer Art von Verpuffung zu einer langen, sehr gewundenen Gestalt aufbläht, die aus metallischem Silber und kohlensaurem Kali besteht; honigsteinsaures Aethyloryd ist nach Berzelius wahrscheinlich diejenige Substanz, die sich beim Kochen der Honigsteinsäure mit absolutem Alkohol bildet, indem beim Verdampfen ein dunkelbrauner Syrup hinterbleibt, der zu einer amorphen, festen, durchsichtigen Masse eintrocknet, welche beim Uebergießen mit Wasser erst nach längerer Zeit weiß und undurchsichtig wird, und ein weißes, geschmackloses Pulver (die Aetherverbindung?) hinterläßt, das leicht schmilzt, beim Erkalten krystallinisch wird, wie ein Harz verbrennt, bei der trocknen Destillation ohne Sublimat verfohlt, in Alkohol löslich ist und mit Ammoniak eine krystallinische, sauer reagirende und bitter schmeckende Verbindung bildet.

Mudesige Säure wurde von Johnston in einer eigenthümlichen Substanz entdeckt, welche derselbe und Pigot als Incrustation an den Wänden gewisser Höhlen in den Granitklippen der östlichen und westlichen Küsten von Kornwall auffand und die eine Verbindung der mudesigen Säure mit Thonerde ist; diese Verbindung, Pigotit benannt, ist in Masse braun, als Pulver gelb, giebt beim Erhitzen viel Wasser, schwärzt sich dabei, bildet empyreumatische Produkte und hinterläßt eine schwarze, zuweilen wie Graphit glänzende Masse, verbrennt an der Luft nur langsam und löst sich nicht in Wasser und Weingeist. Die abgeschiedene mudesige Säure ist dunkelbraun, in Wasser und Weingeist löslich und nach der Formel  $C_{12} H_5 O_8$  zusammengesetzt; wird sie oder irgend eines ihrer Salze mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich eine neue Säure, die Mudesinsäure, welche braungelb und leicht zerfließlich ist, sich leicht mit Thonerde und Quecksilberorydul verbindet und nach der Formel  $C_{12} H_5 O_{10}$  zusammengesetzt ist. — Beide Säuren oder ihre Verbindungen mit Thonerde werden bei Gegenwart von Wasser durch Chlor unter Bildung von Salzsäure gänzlich entfärbt; wird aber die weiße gallertartige aus der mudesigen oder Mudesinsäure durch Chlor gebildete Substanz ausgewaschen und getrocknet, so enthält sie kein Chlor, sondern hat die Zusammensetzung der Mudesinsäure. Beide Säuren zeichnen sich dadurch aus, daß sie Thonerde und Quecksilberorydul fällen, unterscheiden sich aber darin, daß die mudesige Säure braune, die Mudesinsäure gelbe Niederschläge mit den Metallsalzen giebt, und daß erstere an der Luft unveränderlich, letztere aber zerfließlich ist; beide geben mit Ammoniak zerfließliche Salze und scheinen durch anhaltende Einwirkung von Schwefelwasserstoff,



so wie der concentrirten Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure zerlegt zu werden.

Quellsäure und Quellsägsäure, Acidum cronicum und apocrenicum.

Diese beiden Säuren wurden von Berzelius zuerst in dem Wasser der Yorlaquelle aufgefunden und nachher in vielen anderen Quellen und in den Absätzen derselben (oft an Eisenoxyd gebunden), sowie auch an Raseneisenerz nachgewiesen. Sie finden sich wahrscheinlich in den meisten Mineralquellen und machen dann den Hauptbestandtheil des sog. Extraktivstoffes der Mineralwässer aus, sind wohl als die Produkte der Zerstörung organischer Stoffe zu betrachten und lassen sich durch Einwirkung von Alkalien auf den sog. künstlichen Gerbstoff erzeugen. Diese Säuren sind für den Pharmaceuten besonders in der Beziehung von Interesse, weil sie einen lange übersehenen Bestandtheil der Mineralwässer ausmachen und wohl auch zu der Wirkung derselben beitragen.

Die Quellsäure erhält man nach Berzelius am besten aus dem ockerigen Absatz eisenhaltiger Quellen oder aus Sumpferzen und Raseneisenstein auf die Weise, daß man diese mit verdünnter Aetzkalilauge so lange kocht, bis sich das Eisenoxyd in Hydratfloeken verwandelt hat und die tiefbraune Auflösung leicht filtriren läßt, das Filtrat dann mit Essigsäure schwach übersättigt und hierauf so lange mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, als noch ein brauner Niederschlag, welcher quellsägsaures Kupferoxyd ist, entsteht (ist der Niederschlag hingegen weiß, so muß noch Essigsäure zugesetzt werden); die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man nun mit kohlensaurem Ammoniak und setzt nun wieder so lange essigsaures Kupferoxyd zu, als ein grünlich-weißer Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd entsteht, der gut ausgewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird; die von dem gebildeten Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Quellsäure, gewöhnlich mit etwas quellsaurem Kalk, gelöst; sie wird im luftleeren Raum (bei Luftzutritt entsteht Quellsägsäure) verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, die geistige Lösung wiederum im luftleeren Raum verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und zu der Lösung so lange essigsaures Bleioxyd gesetzt, als noch ein bräunlicher Niederschlag entsteht, dann filtrirt und hierauf das Filtrat mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, der entstandene weißlich-gelbe und gehörig ausgewaschene Niederschlag aber in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet. — Die so erhaltene Quellsäure bildet eine gelbe, durchsichtige, nicht krystallinische, vielfach zersprungene Masse, ist geruchlos und hat einen anfangs stechenden und sauren, dann abstringirenden Geschmack, röthet stark Lackmus und löst sich in jedem Verhältniß in Wasser und Alkohol; die wässerige Lösung hat einen reinen abstringirenden, nicht sauren Geschmack und wird an der Luft durch Bildung von Quellsägsäure braun. Die Quellsäure wird durch Salpetersäure nicht verändert, giebt bei der trocknen Destillation eine saure Flüssigkeit und ein bräunlich gelbes Del, aus welchem durch Kali Ammoniak entwickelt wird, und besteht nach Hermann aus 40,24 Th. Kohlenstoff, 7,69 Th. Wasserstoff, 7,50 Th. Stickstoff und 44,57 Th. Sauerstoff, woraus er und in Folge ihrer Sättigungscapacität die Formel  $C_{14}H_{16}NO_{12}$  berechnet hat. — Die quellsäuren Salze sind sämmtlich unkrystallisirbar und extraktähnlich, lösen sich meist im Wasser, nicht in Alkohol, und gehen an der Luft in quellsägsäure Salze über;

das quellsaure Bleiorxyd ist gelblich, das quellsaure Kupferoxyd weiß-grünlich, das quellsaure Eisenoxyd weißlich-grauroth, das quellsaure Silberoxyd wird bald purpurroth und ist in Ammoniak löslich; sämmtliche angeführte Salze sind in Wasser nicht, aber meist im Ueberschuß der Säure oder in anderen Säuren löslich; das quellsaure Eisenoxydul ist in Wasser löslich. Die Duellsäure kann sich auch mit der Kieselerde verbinden, da diese bei der Fällung aus Mineralwässern, welche Duellsäure enthalten, dieselbe mit niederreißt und aus dem Niederschlag selbst durch Alkali nicht gänzlich ausgezogen werden kann und die Ursache ist, daß eine derartige Kieselerde beim Glühen schwarz wird und einen brünstig animalischen Geruch verbreitet.

Die Duellsäure bildet sich, wie oben erwähnt, aus der Duellsäure durch den Einfluß der Luft, aber auch durch die Einwirkung überschüssiger Alkalien; sie ist ein steter Begleiter der Duellsäure und wird aus dem quellsauren Kupferoxyd (vergl. oben) auf die Weise gewonnen, daß man den wohlausgewaschenen braunen Niederschlag mit Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Hierbei bleibt aber sowohl Schwefelkupfer in der Flüssigkeit gelöst, als auch Duellsäure dem abfiltrirten Schwefelkupfer beigemischt; man muß deßhalb die Flüssigkeit abdampfen und den Rückstand in Alkohol aufnehmen, das Schwefelkupfer aber mit essigsaurem Kali auswachen und nach dem Verdampfen des Filtrates den Rückstand ebenfalls mit Alkohol von 0,86 spec. Gewicht aufnehmen, welcher quellsaures Kali ungelöst läßt, das dann durch Säure zerlegt wird. — Die Duellsäure bildet eine braune extraktähnliche Masse, hat einen reinen zusammenziehenden Geschmack, löst sich schwer in reinem, aber leicht in Duellsäure-haltigem Wasser und in einer Lösung von essigsaurem Kali, wird aus der wässerigen Lösung durch Salmiak in schwarzbraunen, nur in vielem Wasser verschwindenden Flocken niedergeschlagen und ihre Lösung wirkt nicht auf Leim. Die Duellsäure besteht nach Hermann aus 62,57 Th. Kohlenstoff, 4,80 Th. Wasserstoff, 15,00 Th. Stickstoff und 17,63 Th. Sauerstoff, woraus er und in Folge der gefundenen Sättigungscapacität die Formel  $C_{14} H_7 N_{1,5} O_3$  berechnet hat. Ihre Salze sind sämmtlich dunkelbraun, die der Alkalien leicht, die übrigen, mit Ausnahme des Eisenoxydulsalzes, schwer oder gar nicht in Wasser löslich.

Unter dem Namen Brunnen-säure, *Acidum puteanicum*, beschreibt Hänle eine der Duellsäure ähnliche Säure, die er aus dem ockerigen Abfaß eines Brunnens bei Lahn wie jene mit der Abänderung darstellte, daß er die mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Bleizucker fällte. Die Brunnen-säure ist braun, harzig, in dünnen Lagen durchscheinend und geruchlos, und unterscheidet sich von der Duellsäure durch die dunklere Färbung, Unlöslichkeit in absolutem Alkohol und die gelblich-weiße Farbe des Kupferoxydsalzes — von der Duellsäure aber durch scharfen Geschmack, Löslichkeit in Wasser und Nichtfällbarkeit ihrer wässerigen Lösung durch Salmiak.

Als Kanizsäure führt Buchner eine andere Duellsäure an, die er zuerst im Kanizer Brunnen bei Partenkirchen und später im Greifenberger Wasser an Natron gebunden aufgefunden haben will. Nur ihr Natronsalz ist beschrieben, welches gelb, extraktähnlich und in Weingeist löslich ist und von Silberlösung wie quellsaures Natron, aber auch von Salzsäure und Essigsäure gefällt wird, also eine in Wasser unlösliche Säure enthält, die jedoch schwächer wie die Essigsäure ist, da diese durch Duellsäure aus ihren Verbindungen abgeschieden wird.

## Humus säure, Acidum humicum.

Bei der Verwesung organischer Substanzen an der Luft, also bei der Bildung des Moders, der Dammerde, Torf, Braunkohlen u. s. w., bei lang andauernder Einwirkung von Schwefelsäure oder Alkalien auf Holz, der verdünnten Säuren und Alkalien auf Zucker, bei der unvollkommenen Zerstörung der Vegetabilien durch Hitze und in vielen anderen Fällen bildet sich eine eigenthümliche Substanz, die man früher für identisch mit den von den Ulmen ausgeschwitzten (wahrscheinlich durch den Einfluß der Luft veränderten) Stoff hielt und deshalb Ulmin nannte. Da sie nun auch den Bestandtheil der Dammerde oder Ackererde ausmacht, so erhielt sie auch den Namen Humin oder Gein, diese Substanz scheint nach Berzelius in dem Zustand, wie sie in der Erde vorkommt, ein völlig neutraler Körper zu sein, geht aber durch Einwirkung von Alkalien in einen sauren Körper über, der die Namen Huminsäure, Ulminsäure, oder Geinsäure erhalten hat.

Man kann die Huminsäure aus der Dammerde, dem Torf oder der Braunkohle gewinnen, sie läßt sich aber leichter durch Erbigung von Sägespänen mit Kalihydrat, Ausziehen der Masse mit Wasser und Zersetzung des humusfauren Kali mit Schwefelsäure darstellen. Es sind aber sowohl die Eigenschaften der Huminsäure, wie die des Humins bis jetzt noch nicht mit großer Genauigkeit studirt worden. Die Huminsäure ist im wasserfreien Zustand ein schwarzbraunes, schuppiges, in Wasser fast unlösliches Pulver, im frisch gefällten Zustand aber in Wasser und Weingeist löslich und reagirt sauer. An der Luft erbigt verbrennt sie und bei der trockenen Destillation giebt sie Essigsäure, Kohlensäure, brenzliche Stoffe und einen kohligten Rückstand. Sie löst sich leicht in den ägenden und, unter Entwicklung der Kohlensäure, in den milden Alkalien zu dunkelbraunen fast undurchsichtigen Lösungen, die beim Schütteln schäumen und mit Säuren schwarzbraune und mit Metallsalzen ebenfalls dunkle, gar nicht oder nur schwierig lösliche Niederschläge geben. Nach Malaguti ist die Humus säure nach der Formel  $C_{30} H_{15} O_{15}$  zusammengesetzt; Mulder nimmt aber zufolge seiner Analysen verschiedener Humus säure-haltigen Stoffe drei verschiedene Modifikationen an, die er Säure der Dammerde =  $C_{40} H_{12} O_{14}$ , Huminsäure =  $C_{40} H_{12} O_{12}$  und Ulminsäure =  $C_{40} H_{14} O_{12}$  nennt; er erhielt nämlich nach der vorübergehenden Ausziehung unten benannter Substanzen mit Wasser und Alkohol durch Behandlung mit einer Lösung von kohlen saurem Natron und Fällung der Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Waschen der gallertartigen Niederschläge und Trocknen fast immer Ammoniakverbindungen, nämlich:

Substanz aus	harlemer Torf	= $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + 4 HO.$
"	freieschem Torf	= $C_{40} H_{14} O_{12} + 4 HO.$
"	faulem Weidenholz	= $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + 5 HO.$
"	Dammerde eines Baum- und	} = $C_{40} H_{12} O_{14} + H_3 N + 4 HO.$
"	eines Gemüsegartens	
"	" einer Wiese	= $C_{40} H_{12} O_{12} + 2 H_3 N + 5 HO.$
"	" eines Eichenstandes	= $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + 5 HO.$
"	" eines Gartens mit	} = $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + 6 HO.$
"	Johannisbeersträuchen	
Humusfaures Ammoniak durch	Zuckerzersetzung	= $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + HO.$

Ein Weiteres vergl. unter Zersetzungspunkten organischer Substanzen.