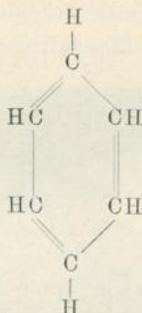


B. Aromatische Reihe.

Abkömmlinge des Benzols.

Die der aromatischen Reihe angehörenden Verbindungen lassen sich von dem Benzol ableiten, einem Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6 . Die Konstitution dieses Körpers hat A. Kekulé zuerst als eine ringförmige bezeichnet und als passendsten Ausdruck für denselben folgendes Bild angenommen:



Durch Ersatz von Wasserstoffatomen in diesem „Benzolkern“ durch Alkylgruppen, Hydroxyle, Carboxyle u. s. w. werden die verschiedenen Abkömmlinge des Benzols: aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, aromatische Säuren u. s. w. gebildet.

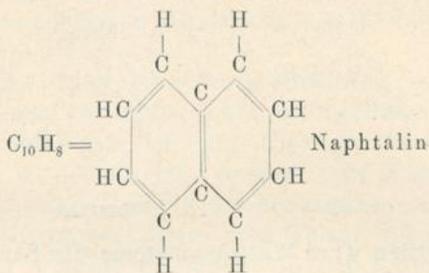
I. Kohlenwasserstoffe.

Bei den Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen der Fettreihe haben wir des öfteren homologe Reihen kennen gelernt, deren aufeinander folgende Glieder sich durch die Differenz CH_2 unterscheiden. Auch in der aromatischen Reihe sind solche homologe Verbindungen bekannt, und zwar in erweitertem Maasstabe. Während nämlich einerseits Reste der Fettreihe (z. B. Methyl) substituierend für Wasserstoffatome des Benzolkerns eintreten können und sog. aliphatische*) Homologe bilden, giebt es andererseits auch Kohlenwasserstoffe, die sich in der Weise vom Benzol ableiten, dass aromatische Reste an den Benzolkern gekettet werden. Man nennt diese Körper aromatische Homologe. Sie lassen sich zu einer Reihe zusammenstellen, deren benachbarte Glieder durch die Differenz C_4H_2 unterschieden sind.

*) Abgeleitet von *άλιφα* (alipha), Fett.

Aliphatische Homologe
des Benzols:
(Differenz CH_2)

- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ Monomethyl-
benzol (Toluol).
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ Dimethylben-
zol (Xylol).
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ Trimethyl-
benzol.
 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ Tetramethyl-
benzol.
 $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$ Pentamethyl-
benzol.
 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ Hexamethyl-
benzol.

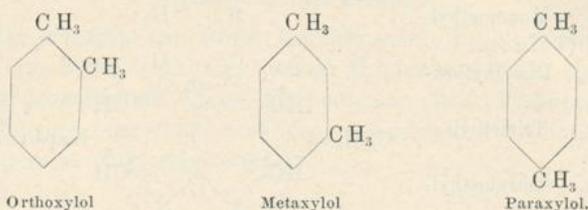
Aromatische Homologe
des Benzols:
(Differenz C_4H_2)

Werden zwei oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch andere Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzt, so können mehrere isomere Verbindungen (Stellungsisomere) gebildet werden (S. 265). Drückt man das Benzol durch ein Sechseck aus und bezeichnet die Ecken durch Zahlen

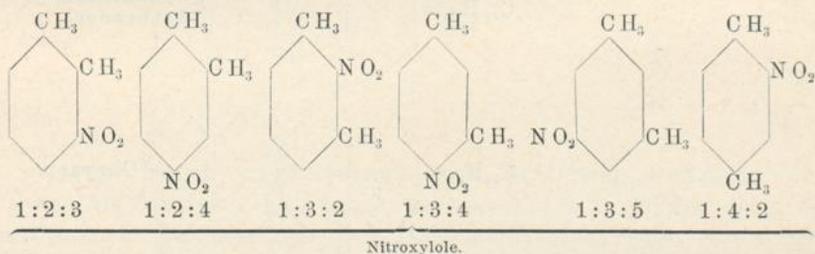


so sind z. B. beim Eintritt von zwei Methylgruppen in das Benzol (Dimethylbenzol oder Xylol) drei Stellungsisomere, nämlich 1:2 — 1:3 — 1:4, möglich und bekannt.

Die benachbart substituirten Verbindungen 1:2 (oder 1:6) heissen **Ortho-**, die in den Stellungen 1:3 (oder 1:5) heissen **Meta-**, und 1:4 substituirte heissen **Paraverbindungen**:



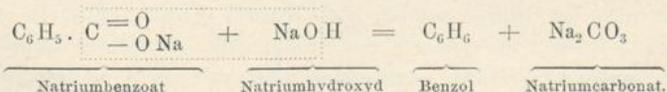
Werden drei Wasserstoffatome des Benzols substituirte und zwar so, dass zwei der substituierenden Gruppen einander gleich, die dritte verschieden ist, so sind folgende 6 Stellungsisomere möglich:



Bei den aromatischen Homologen ist die Zahl der durch Substitution von Wasserstoffatomen des Naphtalin-, Phenantrenkernes u. s. w. eine noch weit grössere.

Benzol, C_6H_6 , entsteht beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren (s. S. 259) und wird bei der fraktionirten Destillation des Steinkohlentheers gewonnen. Es ist neben seinen aliphatischen Homologen, dem Toluol und Xylol, in dem bis 180° übergehenden Antheile, dem Leichtöle, enthalten.

Auch beim Erhitzen von benzoësaurem Natrium mit Natriumhydroxyd (oder Natronkalk) wird Benzol gebildet:

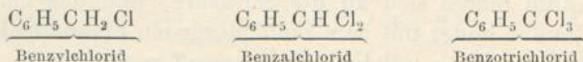


Das Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei $80,5^\circ$ siedende und bei 0° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche angezündet mit leuchtender und russender Flamme brennt. Das Toluol, welches auch bei der Destillation von Tolubalsam entsteht

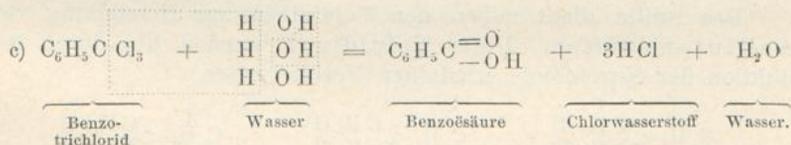
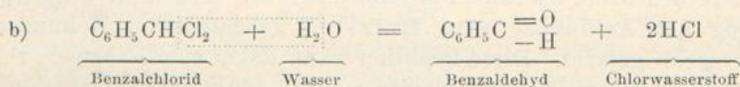
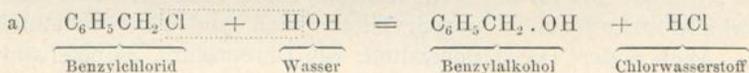
und daher seinen Namen trägt, siedet bei 111° , während die Siedepunkte der verschiedenen Xylole (Ortho-, Meta- und Paraxylo) zwischen 136° und 143° liegen.

Das Benzol dient besonders zur Darstellung von Nitrobenzol und Amidobenzol oder Anilin.

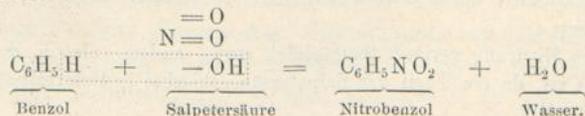
Lässt man auf Benzol Chlor oder Brom einwirken, so treten dieselben wasserstoffersetzend in das Molekül mit Leichtigkeit ein. Die Jodabkömmlinge lassen sich nur auf Umwegen darstellen. Wirken Chlor oder Brom auf Toluol ein, so kann ein Wasserstoffersatz entweder im Benzolkern oder in der Seitenkette (Methyl) geschehen. Letzterer Fall tritt ein, wenn man Toluol mit den genannten Halogenen in der Wärme behandelt; in der Kälte findet eine Substituierung in dem Benzolkern statt. So werden je nach der Dauer der Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol nacheinander:



gebildet. Diese Körper sind durch ihr verschiedenes Verhalten gegen heisses Wasser gekennzeichnet, indem der Monochlorkörper hierbei Benzylalkohol, das Benzalchlorid Benzaldehyd und das Benzotrichlorid Benzoesäure liefert:



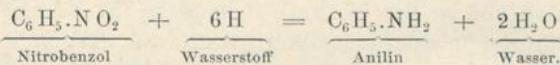
Lässt man auf Benzol rauchende Salpetersäure oder besser ein Gemisch von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure (letztere befördert die Wasserabspaltung) einwirken, so wird zunächst ein Wasserstoffatom des Benzols durch die Nitrogruppe ersetzt, das Benzol wird „nitriert“:



Man wäscht nach beendigter Nitrirung*) mit Wasser, entwässert das Nitrobenzol und reinigt es durch fraktionirte Destillation von in kleiner Menge mitentstandnem Dinitrobenzol.

Das **Nitrobenzol** ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende, bei 220° siedende Flüssigkeit, welche unter dem Namen Mirbanöl, Essence de Mirban, zu Parfümeriezwecken (besonders als Zusatz zu Seifen) Verwendung findet.

Unterwirft man Nitrobenzol der reducirenden Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi (z. B. durch Behandeln mit Zinn oder Eisen und Salzsäure), so wird die Nitrogruppe in eine Amidogruppe umgewandelt und Amidobenzol oder **Anilin** gebildet:



Das Anilin bindet sich an die Salzsäure, und das chlorwasserstoffsäure Anilin bildet mit dem Zinnchlorür ein Zinndoppelsalz, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Nach Abfiltriren des Schwefelzinns wird aus dem Filtrat durch Hinzufügen von Kalkhydrat das Anilin in Freiheit gesetzt und mittelst gespannter Wasserdämpfe abdestillirt.

Reines **Anilin** ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 184,5°, welche sich an der Luft und dem Licht schnell dunkel färbt. Chloralkalösung färbt es purpurviolett, nach und nach schmutzig roth. Auch andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure u. s. w. rufen blaue bis rothe Färbungen hervor. Durch die wässrige Lösung der Anilinsalze wird Holzstoff (Fichtenholz, Hollundermark) gelb gefärbt. Diese Reaktion kann daher zum Nachweis von Holzfaser in Papier benutzt werden.

Das Anilin dient neben den Toluidinen zur Herstellung von Anilinfarbstoffen. Unter Toluidinen werden die durch Reduktion der Nitrotoluole erhaltenen Verbindungen



verstanden.

Lässt man auf ein Gemisch von Anilin und Ortho- oder Paratoluidin (man nennt dieses Gemisch Anilinöl) oxydirende Mittel, wie Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Arsensäure u. s. w., einwirken,

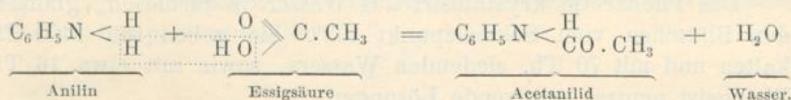
*) Die Nitrirung verläuft thatsächlich etwas anders, als in der Gleichung ausgedrückt ist, da ein Theil der Salpetersäure hierbei in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt.

so entstehen Verbindungen, die Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, bez. Pararosanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, genannt werden. Die salzsauren Salze dieser Rosaniline (im Handel befinden sich meist Gemische derselben) bilden den als Anilinroth oder Fuchsin bekannten Anilinfarbstoff. Auch andere Anilinfarbstoffe leiten sich von den Rosanilinen ab.

Medicinische Verwendung findet ein Acetylalkkömmling des Anilins, das **Acetanilid** oder Antifebrin, $C_6H_5NH.COCH_3$.

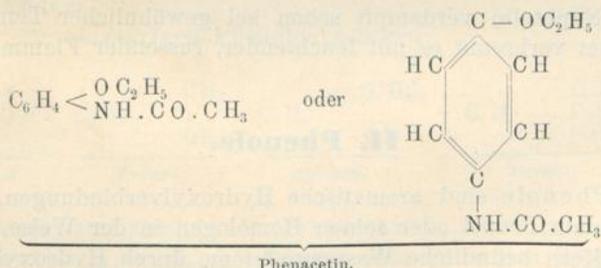
Zur Darstellung desselben kocht man gleiche Theile Anilin und Eisessig so lange am Rückflusskühler, bis eine herausgenommene Probe, in verdünnte Natronlauge eingetragen, fest wird, und reinigt das entstandene Acetanilid durch Destillation. Es siedet bei 295° .

Das Anilin verbindet sich unter Wasserabspaltung mit der Essigsäure:



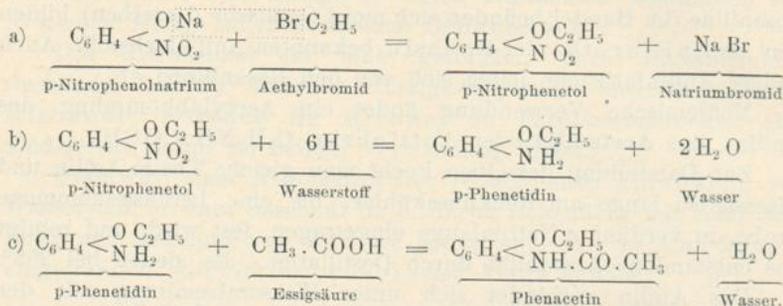
Aus Wasser unkrystallisirt, bildet das Acetanilid farblose, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 114° . Sie lösen sich in 194 Th. kalten und etwa 18 Th. siedenden Wassers, sowie in 3,5 Th. Weingeist. In Aether und Chloroform sind sie leicht löslich. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Acetanilid aromatisch riechende Dämpfe; auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und erneutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf (S. 354).

In naher Beziehung zum Acetanilid steht das gleichfalls medicinisch verwendete **p-Acetphenetidin** oder **Phenacetin**. Dasselbe kann aufgefasst werden als ein Acetanilid, in welchem 1 Wasserstoffatom des Benzolkernes in Parastellung zur Amidogruppe durch eine Oxäthylgruppe ersetzt ist:



Man stellt diesen Körper dar, indem man auf Paranitrophenolnatrium Aethylbromid einwirken, den entstandenen Aethyläther des p-Nitrophenols (p-Nitrophenetol) mit Wasserstoff in statu nascendi

reducirt und das gebildete p-Phenetidin mit Essigsäure kocht (acetylirt):



Das Phenacetin krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 135°. Sie geben mit 1400 Th. kalten und mit 70 Th. siedenden Wassers, sowie mit etwa 16 Th. Weingeist neutral reagirende Lösungen.

Von den aromatischen Homologen des Benzols ist das

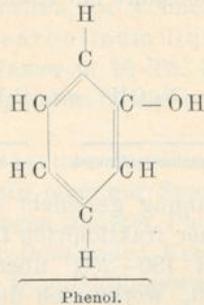
Naphtalin, C_{10}H_8 , pharmaceutisch wichtig. Es wird aus den zwischen 180° und 250° übergehenden Antheilen des Steinkohlentheers, dem sogenannten Schweröl, gewonnen. Es scheidet sich daraus krystallinisch ab und wird nach dem Abpressen durch Sublimation und für den pharmaceutischen Gebrauch durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Naphtalin krystallisirt in weissen, glänzenden Blättern, die gegen 80° schmelzen und bei 218° sieden. Es besitzt einen eigenartigen Theergeruch und brennenden Geschmack. In Wasser löst es sich nicht, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Naphtalin verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur; angezündet verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme.

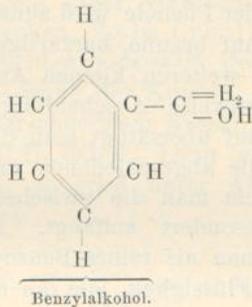
II. Phenole.

Die Phenole sind aromatische Hydroxylverbindungen, welche sich von dem Benzol oder seinen Homologen in der Weise ableiten, dass am Kern befindliche Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Das einfachste Phenol ist die kurzweg als Phenol, Benzophenol oder Carbonsäure bezeichnete Verbindung, ein Benzol, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist:

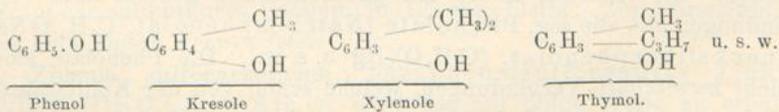


Unter „aromatischen Alkoholen“ werden diejenigen Benzolabkömmlinge verstanden, welche in den Seitenketten alkoholische Hydroxylgruppen enthalten:



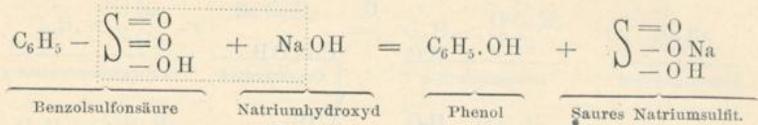
Die Phenole werden, wie in der Fettreihe die Alkohole, nach der Anzahl der an Kernkohlenstoffatome gebundenen Hydroxylgruppen in ein- und mehrsaurige (ein- und mehratomige) unterschieden.

Zu den **einsäurigen Phenolen** gehören:



Phenol, Benzophenol, Carbonsäure, Acidum carbolicum s. phenylicum, $C_6H_5.OH$, findet sich unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen, in geringer Menge auch in denjenigen der Braunkohlen und des Holzes. Die Carbonsäure entsteht bei der Fäulniss der Eiweissstoffe, bei der Oxydation des Benzols mit Wasserstoffsperoxyd oder Ozon und kann auch durch

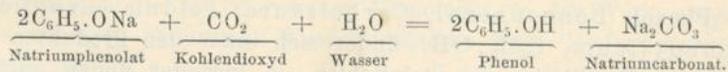
Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten werden:



Die praktische Gewinnung geschieht aus dem Steinkohlentheer, indem man denselben einer fraktionirten Destillation unterwirft. Das Schweröl (die zwischen 180—250° übergehenden Antheile) wird mit Natronlauge behandelt, worin sich die Carbonsäure und andere in kleiner Menge vorhandene Phenole, besonders Kresole und Xylenole, lösen, während Kohlenwasserstoffe und andere Fremdkörper beim Verdünnen der Natronlösung mit Wasser sich als Oelschicht absondern.

Die Natronlösung der Phenole wird zunächst mit wenig Schwefelsäure angesäuert, worauf braune, harzartige Körper gefällt werden, und sodann mit einem weiteren kleinen Antheil Schwefelsäure versetzt, welcher die theilweise Abscheidung der Kresole, Xylenole u. s. w. bewirkt. Hierauf übersättigt man die Lösung mit Schwefelsäure und unterwirft die abgeschiedenen und entwässerten Phenole der Rektifikation, indem man die zwischen 180° und 190° übergehenden Antheile gesondert auffängt. Bei einer wiederholten Destillation sammelt man als reines Benzophenol die zwischen 182 und 183° destillirende Flüssigkeit, die an einem kühlen Orte rasch zu Krystallen erstarrt.

Das Phenol krystallisirt in farblosen Nadeln, die in völlig wasserfreiem Zustande zwischen 41 und 42° schmelzen und zwischen 182 und 183° sieden. Es löst sich in 14 Th. Wasser von 15° zu einer farblosen, Lackmusfarbstoff nicht verändernden Flüssigkeit. In Alkohol, Aether, Chloroform und ätzenden Alkalien ist es leicht löslich. Mit letzteren sowie mit anderen Basen geht es feste Verbindungen ein, die sog. Phenolate (Natriumphenolat, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{ONa}$, Quecksilberphenolat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{Hg}$ u. s. w.). Die Phenolate sind leicht zersetzbar, welche schon von der Kohlensäure wieder gespalten werden:



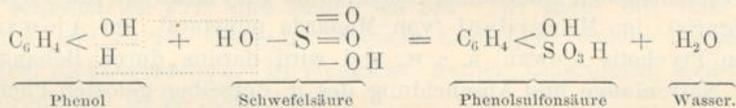
Das Phenol wirkt stark ätzend und ruft auf der Haut weisse Flecken hervor. In 2- bis 5procentiger wässriger Lösung dient es als Antisepticum zu Verbandzwecken bei der Wundbehandlung. Um

das Phenol besser dispensiren zu können, schreibt das Deutsche Arzneibuch ein *Acidum carbolicum liquefactum* vor, welches durch Lösen von 1 Th. Wasser in 10 Th. Phenol bereitet wird und ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes, klares Gemisch darstellt.

Die sog. rohe Carbonsäure des Handels, *Acidum carbolicum crudum*, enthält kein oder nur Spuren Benzophenol und besteht aus wechselnden Mengen anderer Phenole (besonders der bei der Carbonsäuregewinnung abfallenden Kresole) und Kohlenwasserstoffen. Letztere sind für Desinfektionszwecke werthlos. Der Werth der verschiedenen Handelssorten „roher Carbonsäure“ wird je nach ihrem Gehalt an Kresolen bemessen und die Präparate als 100-, 80-, 50–60-, 20procentig u. s. w. bezeichnet.

Die „rohe Carbonsäure“ oder die Roh-Kresole finden in mannigfachen Zubereitungen unter verschiedenen Namen Verwendung zu Desinfektionszwecken. So ist Creolin eine Kresolschwefelsäure, in welcher Theerkohlenwasserstoffe gelöst sind, Lysol eine durch Seife hergestellte Lösung der Kresole, Solutol eine Lösung von Kresolnatrium in überschüssigem Kresol u. s. w.

Phenolsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$. Lässt man auf Phenol conc. Schwefelsäure einwirken, so wird unter Abspaltung von Wasser Phenolsulfonsäure gebildet:



Bei gewöhnlicher Wärme entsteht hierbei die Orthophenolsulfonsäure, beim Erwärmen auf gegen 90° die Paraphenolsulfonsäure. Man sättigt mit Kalkmilch*), wobei die nicht in Verbindung getretene Schwefelsäure als Calciumsulfat abgeschieden wird, während paraphenolsulfonsaures Calcium in Lösung bleibt. Zur Darstellung des medicinisch verwendeten

Zincum sulfocarbolicum, paraphenolsulfonsaures Zink, $[C_6H_4(OH)SO_3]_2Zn + 8H_2O$, wird das auf obige Weise zu erhaltende Calciumsalz der Paraphenolsulfonsäure mit der berechneten Menge Zinksulfat versetzt und die vom abgeschiedenen Calciumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Das Zinksalz krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen oder

*) Man kann an Stelle der Kalkmilch auch Baryumcarbonat verwenden, wodurch vermieden wird, dass Calciumsalz dem Präparat beigemengt bleibt.

Tafeln, welche von 2 Th. Wasser und von 2 Th. Alkohol gelöst werden.

Ein **Aluminium sulfocarbolicum** oder paraphenolsulfonsaures Aluminium ist unter dem Namen Sozal gleichfalls als Antisepticum in Gebrauch gezogen.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, Acidum picronitricum, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol findet je nach der Dauer der Einwirkung, der Höhe der hierbei obwaltenden Temperatur und der Stärke der Salpetersäure eine verschieden verlaufende Nitrirung statt.

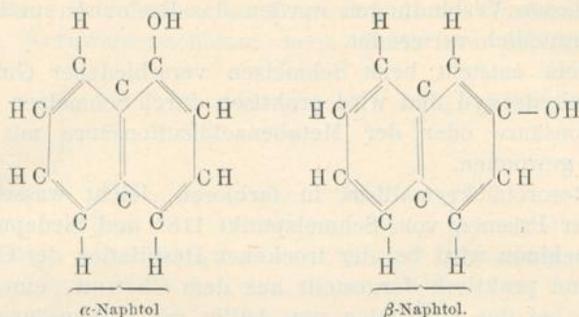
Zur Darstellung des oben genannten Trinitrophenols mischt man gleiche Gewichtstheile Phenol und concentrirter Schwefelsäure und fügt nach vollendeter Bildung der Phenolsulfonsäure nach und nach so lange Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 hinzu, als sich noch Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die Pikrinsäure bildet glänzende, gelbliche Blättchen oder Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur von 86 Th. Wasser zu einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit gelöst werden. Die Pikrinsäure dient zu Färbezwecken und zur Herstellung von Sprengstoffen.

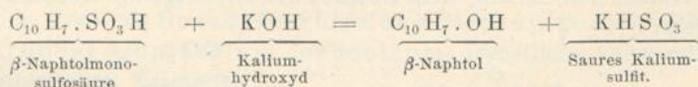
Thymol, Methylpropylphenol, $C_6H_3 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \text{ (4)} \\ \text{OH} \text{ (3)} \end{array}$, findet sich in verschiedenen ätherischen Oelen, so im Thymianöl (von Thymus vulgaris), im Monardaöl (von Monarda punctata), im Ajowanöl (von Ptychotis Ajowan) u. s. w. und wird daraus durch Behandeln mit Natronlauge und Abscheidung des in derselben gelösten Phenols mit Salzsäure gewonnen. Das Thymol bildet farblose, hexagonale Krystalle vom Schmelzpunkt 50° bis 51° . Es besitzt einen angenehm thymianartigen Geruch.

Den einsäurigen Phenolen wird ferner ein Abkömmling des Naphtalins beigezählt, das

Naphtol, $C_{10}H_7.OH$. Man unterscheidet je nach der Stellung der Hydroxylgruppe zwischen α - und β -Naphtol. Diese Unterschiede lassen sich an den Strukturformeln beider Körper, wie folgt, kenntlich machen:



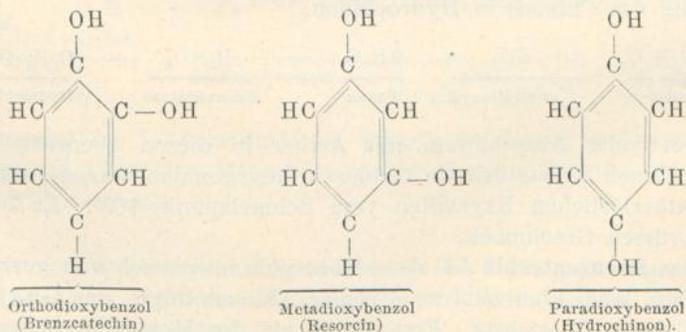
Von beiden Körpern wird das β -Naphthol medicinisch benutzt. Erhitzt man Naphthalin und conc. Schwefelsäure zu gleichen Theilen mehrere Stunden lang unter häufigerem Umrühren auf 200° , so wird zum grössten Theil β -Naphthalinmonosulfosäure gebildet, welche beim Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd β -Naphthol liefert:



Das β -Naphthol bildet farblose, glänzende Krystallblättchen von schwach phenolartigem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Es schmilzt bei 122° und siedet bei 286° . Es giebt mit 1000 Th. kalten und 75 Th. siedenden Wassers Lösungen, welche Lackmuspapier nicht verändern. In Weingeist, Aether, Chloroform, Kali- und Natronlauge ist es leicht löslich.

Zu den **zweisäurigen Phenolen** gehören

Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, welche je nach der Stellung ihrer Hydroxylgruppen zu einander unterschieden sind:



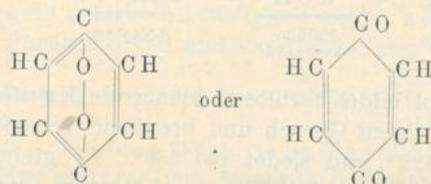
Von diesen Verbindungen werden das Resorcin und Hydrochinon arzneilich verwendet.

Resorcin entsteht beim Schmelzen verschiedener Gummiharze mit Kaliumhydroxyd und wird praktisch durch Schmelzen der Meta-phenolsulfonsäure oder der Metabenzoldisulfonsäure mit Kaliumhydroxyd gewonnen.

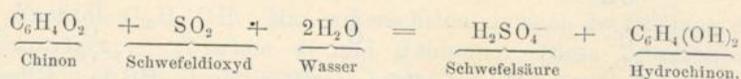
Das Resorcin krystallisirt in farblosen, leicht wasserlöslichen Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 118° und Siedepunkt 276° .

Hydrochinon wird bei der trockenen Destillation der Chinasäure gebildet und praktisch dargestellt aus dem Chinon, einer Verbindung, die bei der Oxydation von Anilin mit Chromsäure erhalten wird.

Unter Chinonen werden diejenigen Körper verstanden, welche sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Eintritt zweier Sauerstoffatome für zwei Wasserstoffatome ableiten. Die Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht völlig sichergestellt. Man giebt dem einfachsten Chinon, dem Benzochinon, folgende Konstitutionsformeln:



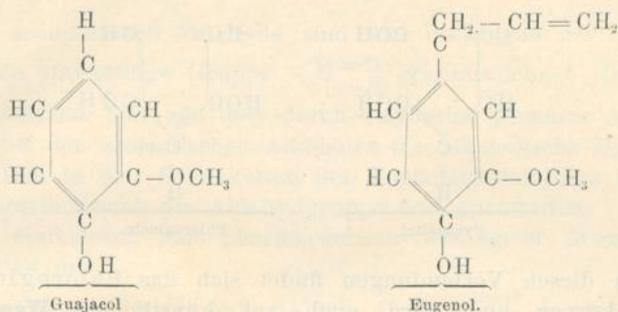
Man gewinnt dasselbe, indem man in eine Lösung von Anilin in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure allmählich unter guter Kühlung gepulvertes Kaliumdichromat einträgt und nach beendigter Reaktion aus dem erkalteten Gemisch das Chinon mit Aether ausschüttelt. Leitet man vor der Ausschüttelung mit Aether Schwefligsäureanhydrid in die Flüssigkeit ein, so bewirkt letzteres eine Ueberführung des Chinons in Hydrochinon:



welches beim Ausschütteln mit Aether in diesen übergeht. Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, hexagonalen, wasser-, alkohol- und ätherlöslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 169° . Es besitzt einen süßen Geschmack.

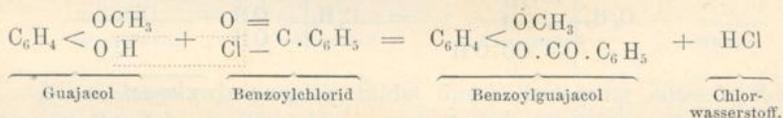
Das **Brenzcatechin** ist als solches pharmaceutisch von geringem Interesse, wohl aber sind zwei seiner Abkömmlinge, das Guajacol und Eugenol, wichtig. Ersteres ist als der Monomethyläther des

Brenzcatechins aufzufassen, das Eugenol als ein Guajacol, in welchem ein Kernwasserstoffatom noch durch die Allylgruppe ersetzt ist:

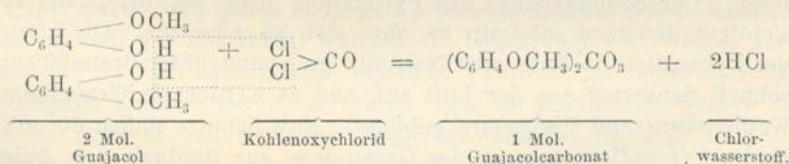


Guajacol kommt im Buchenholztheer vor und bildet den Hauptbestandtheil des daraus durch fraktionirte Destillation gewonnenen **Kreosots**. Reines Guajacol siedet gegen 200°. Es findet in reinem Zustande, sowie als Benzoylverbindung (Benzoylguajacol) oder als Carbonat (Guajacolum carbonicum) arzneiliche Verwendung bei phthisischen Zuständen.

Benzoylguajacol, auch Benzosol genannt, entsteht beim Behandeln von Guajacol mit Benzoylchlorid (s. später):

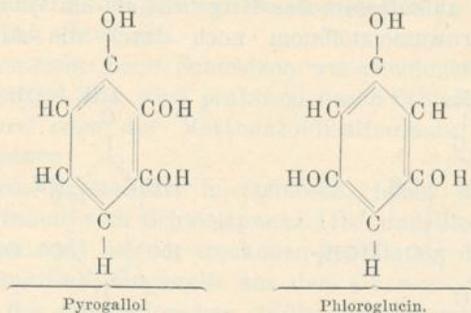


Guajacolcarbonat wird bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Guajacol erhalten:



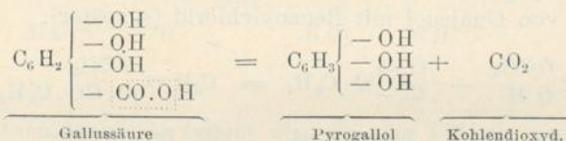
Eugenol ist in verschiedenen ätherischen Oelen nachgewiesen worden und bildet den Hauptbestandtheil des Nelkenöls (Oleum Caryophyllorum).

Von den dreisäurigen Phenolen seien das Pyrogallol und das Phloroglucin erwähnt. Ersteres ist ein Trioxybenzol 1:2:3, letzteres ein Trioxybenzol 1:3:5.



Von diesen Verbindungen findet sich das Phloroglucin im Pflanzenkörper und wird auch auf künstlichem Wege beim Schmelzen verschiedener Harze oder gewisser Glukoside mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten.

Das **Pyrogallol** (früher als Pyrogallussäure bezeichnet) entsteht beim Erhitzen der Gallussäure (s. später) für sich oder mit Wasser auf 200 bis 210°. Zweckmässig nimmt man die Erhitzung der Gallussäure in einem Kohlendioxydstrom vor; gegen 200° verflüchtigt sich das Pyrogallol:



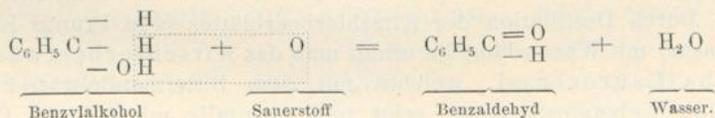
Das Pyrogallol krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Der Schmelzpunkt des Pyrogallols liegt bei 131°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, ohne sich zu zersetzen. Die Lösung des Pyrogallols in Kali- oder Natronlauge nimmt unter Braunfärbung schnell Sauerstoff aus der Luft auf, und es werden im Wesentlichen Kohlensäure und Essigsäure gebildet. Man benutzt daher die alkalische Pyrogallollösung in der Gasanalyse zur Bindung von freiem Sauerstoff in Gasgemengen. Die grosse Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff äussert das Pyrogallol auch gegenüber Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen, welche es zu Metallen reducirt, selbst dabei in Essigsäure und Oxalsäure übergehend.

III. Aldehyde.

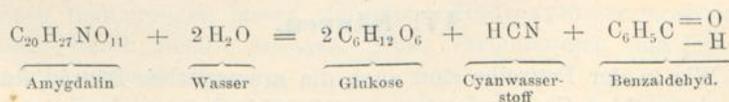
Die aromatischen Aldehyde sind wie diejenigen der Fettreihe durch die einwerthige Gruppe $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ gekennzeichnet. Die Aldehyde entstehen hier wie dort durch Oxydation primärer Alkohole, und da bei den aromatischen Alkoholen die alkoholische Hydroxylgruppe sich in den Seitenketten der Benzolabkömmlinge befindet, so ist natürlich auch die Aldehydgruppe dort anzutreffen.

Als einfachster und pharmaceutisch wichtigster aromatischer Aldehyd ist der

Benzaldehyd (Bittermandelöl), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$, zu nennen. Wir haben bereits früher gesehen (S. 367), dass bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol zunächst Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, gebildet wird, welches bei der Behandlung mit Wasser Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{H}}{\underset{\text{O H}}{\text{C}}}$, liefert. Unterwirft man letzteren einer vorsichtig geleiteten Oxydation, so geht er zunächst in Benzaldehyd über:



Benzaldehyd wird auch gebildet durch Zerlegung eines in den bitteren Mandeln, in Pfirsichkernen und anderen Pflanzentheilen aus den Familien Amygdaleae und Pomaceae vorkommenden Glukosides, des Amygdalins. Die bitteren Mandeln enthalten gegen 3 Proc. davon und neben anderen Körpern auch einen fermentartigen Eiweissstoff, das Emulsin, welches bei Gegenwart von Wasser zersetzend auf das Amygdalin einwirkt. Bittere Mandeln sind im trockenen Zustand geruchlos; stösst man sie jedoch mit Wasser zu einem Brei an, so verbreitet sich ein ätherischer (sog. Bittermandelöl-)Geruch, indem das Amygdalin im Sinne folgender Gleichung eine Spaltung erleidet:



Unterwirft man den mit Wasser verdünnten Brei aus bitteren Mandeln der Destillation, so geht in das wässrige Destillat neben

kleinen Mengen nebenher gebildeter Fremdkörper im Wesentlichen Cyanwasserstoff und Benzaldehyd bez. eine Verbindung beider, der

$$\text{Benzaldehydcyanwasserstoff, } \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} - \text{O H} \\ - \text{H} \\ - \text{C N} \end{array}, \text{ über.} \text{ Dieses wässerige Destillat bildet unter dem Namen Bittermandelwasser, Aqua Amygdalarum amararum ein geschätztes Arzneimittel. Es wird derartig mit Wasser und Weingeist verdünnt, dass 1000 Th. Flüssigkeit 1 Th. Cyanwasserstoff enthalten.}$$

Bereitung von Bittermandelwasser.* 12 Th. grob gepulverter bitterer Mandeln werden ohne Erwärmung durch Pressen soweit wie möglich von dem fetten Oel befreit, dann in ein mittelfeines Pulver verwandelt. Letzteres wird, mit 20 Th. destillirten Wassers gut gemischt, in eine geräumige Destillirblase gebracht, welche so eingerichtet ist, dass gespannte Wasserdämpfe hindurchstreichen können. Man überlässt zweckmässig einige Stunden sich selbst und destillirt vorsichtig bei sorgfältiger Abkühlung 9 Th. in eine Vorlage ab, welche 3 Th. Weingeist enthält. Das Destillat wird sodann auf seinen Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft und mit soviel einer Mischung aus 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser verdünnt, dass in 1000 Th. 1 Th. Cyanwasserstoff enthalten ist.

Bei einem Gehalt von gegen 35 Proc. fettes Oel liefern die bitteren Mandeln ungefähr die doppelte Menge an Bittermandelwasser (auf ungespreste Mandeln bezogen), welches der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches Genüge leistet.

Durch Destillation der Kirschchlorbeerblätter (von *Prunus Laurocerasus*) mit Wasserdämpfen erhält man das Kirschchlorbeerwasser, *Aqua Laurocerasi*, welches mit dem Bittermandelwasser fast völlige Uebereinstimmung zeigt und ebenfalls mit 1 Prom. Cyanwasserstoffgehalt medicinisch benutzt wird.

Reiner Benzaldehyd, das sog. künstliche Bittermandelöl, ist eine farblose oder etwas gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 180°. Das durch Destillation von bitteren Mandeln mit Wasserdämpfen gewonnene Bittermandelöl ist wegen seines Cyanwasserstoffgehaltes stark giftig. Mit Hilfe von verdünnter Kali- oder Natronlauge kann man dem Bittermandelöl den Cyanwasserstoffgehalt entziehen. Ein solches Bittermandelöl befindet sich im Handel unter der Bezeichnung *Oleum Amygdalarum amararum sine acido hydrocyanato*.

IV. Säuren.

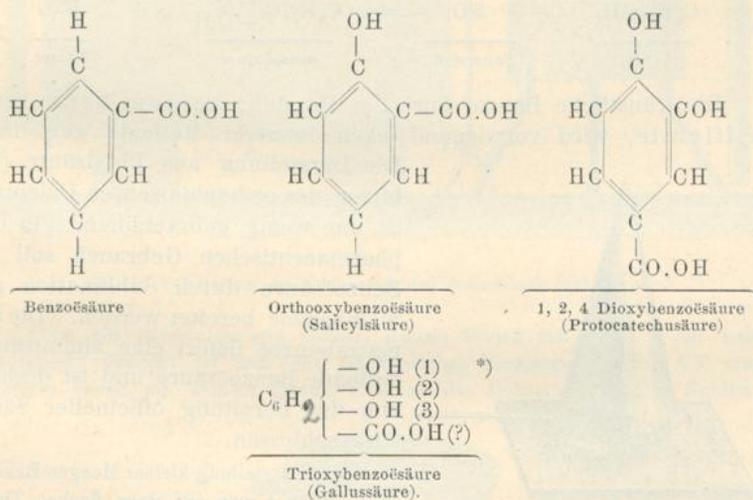
Wie in der Fettreihe sind auch die aromatischen Säuren durch die einwerthige Carboxylgruppe — COOH gekennzeichnet, welche entweder sich an einem Kernkohlenstoffatom des Benzols oder seiner Homologen oder in Seitenketten derselben befindet.

Man unterscheidet zwischen ein- und mehrbasischen aromatischen Säuren, je nach der Anzahl der im Molekül enthaltenen Carboxylgruppen.

Eine einbasische, am Kern carboxylierte Säure ist z. B. die Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O} \text{H} \end{smallmatrix}$; eine in der Seitenkette carboxylierte einbasische Säure die Zimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{O} \text{H} \end{smallmatrix}$.

Zu den zweibasischen Säuren gehört die Phtalsäure, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$.

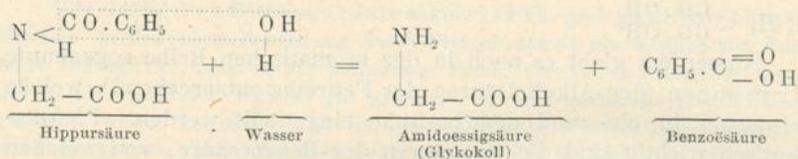
Ausserdem giebt es auch in der aromatischen Reihe sogenannte Oxysäuren (den Alkoholsäuren der Fettreihe entsprechend), welche wiederum in ein- und mehrbasische eingetheilt werden. Pharmaceutisch wichtig sind die Oxysäuren der Benzoësäure, von welchen die **Salicylsäure**, **Protocatechusäure** und **Gallussäure** betrachtet werden sollen. Die Konstitution dieser Verbindungen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:



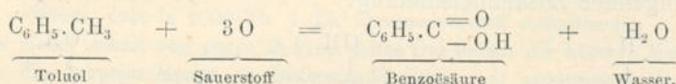
Die Oxysäuren besitzen zufolge ihrer an Kernkohlenstoffatome geketteter Hydroxylgruppen auch phenolartige Eigenschaften; unter gewissen Bedingungen lassen sich diese Hydroxylwasserstoffatome ebenfalls durch Metalle ersetzen. Diese Verbindungen sind jedoch meist sehr unbeständig.

*) In dem Molekül der Gallussäure ist die Stellung der Carboxylgruppe noch nicht sicher aufgeklärt.

Benzoësäure, Acidum benzoicum, $C_6H_5.CO.OH$. Die Benzoësäure kommt sowohl frei, wie in Form zusammengesetzter Aether in besonders reichlicher Menge in der Siam- und Sumatrabenzoë vor, ferner im Perubalsam, Tolubalsam, im Styrax, Drachenblut und in anderen Harzen. Auf künstlichem Wege wird sie bei der Oxydation des Benzaldehyds, beim Behandeln von Benzotrichlorid mit heissem Wasser, sowie bei der Spaltung der im Harne der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure durch Fäulniss:



sowie endlich bei der Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten:



Die künstliche Benzoësäure des Handels, Acidum benzoicum artificiale, wird vorwiegend nach letzterer Methode gewonnen.

Die Darstellung aus Phtalsäure (Erhitzen des orthophtalsäuren Calciums) ist nur wenig gebräuchlich. Für den pharmaceutischen Gebrauch soll die Benzoësäure durch Sublimation aus Siambenzoë bereitet werden. Die Sumatrabenzoë liefert eine zimmtsäurehaltende Benzoësäure und ist deshalb von der Bereitung officineller Säure ausgeschlossen.

Zur Darstellung kleiner Mengen Benzoësäure schüttet man auf einen flachen Tiegel aus Gusseisen oder Eisenblech (Fig. 71) eine 2 bis 3 cm hohe Schicht grobgepulverten Benzoëharzes, bedeckt mit einer Scheibe lockeren

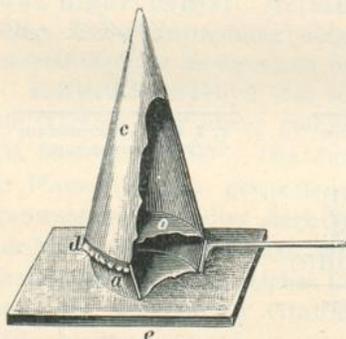


Fig. 71. Vorrichtung zur Benzoësäuresublimation.

Filtrirpapieres (o), welches mit einer Nadel vielfach durchlocht ist, und stülpt darüber eine aus starkem Papier gedrehte Düte, die bei d mittelst eines Bindfadens befestigt wird. Man setzt den Tiegel nunmehr in ein Sandbad oder auf eine heisse Herdplatte und sorgt dafür, dass der Tiegelinhalt zwischen 130° und 140° einige Stunden lang erhitzt bleibt, welche Temperatur durch ein eingesetztes Thermometer beobachtet werden kann. In der Düte haben sich nach

beendigter Erhitzung die Benzoësäurekristalle angesetzt. Die Scheibe *o* dient dazu, um das Zurückfallen der letzteren in den Tiegelinhalt zu verhindern.

Die Gewinnung von Benzoësäure im Grossen erfolgt in Apparaten, wie ein solcher in Fig. 72 abgebildet ist.

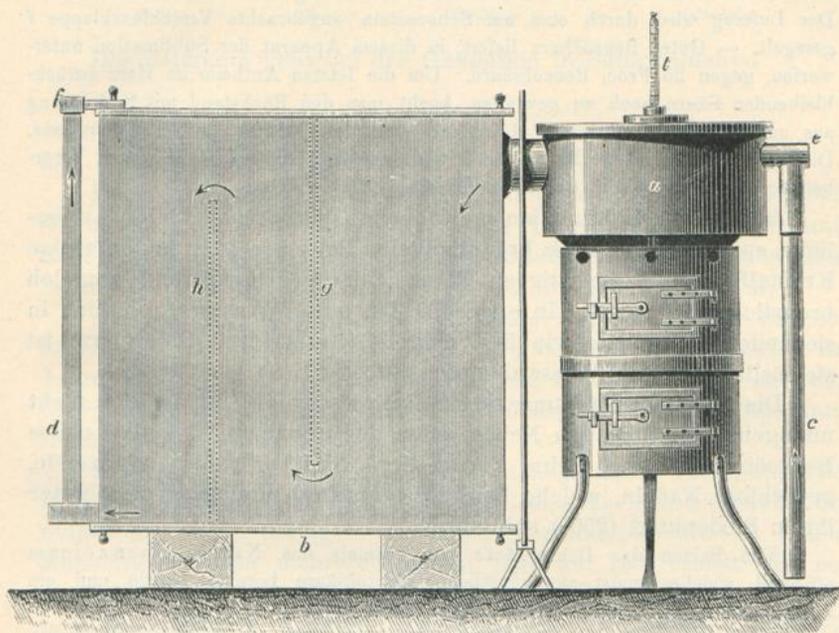


Fig. 72. Vorrichtung zur Sublimation von Benzoësäure nach Hager.

a ist ein kasseroleartiges Gefäss, dessen Boden mit einer 1 cm hohen Sandschicht bedeckt ist und das tiegelförmige Einsatzgefäss (Fig. 73) trägt. Letzteres reicht mit seinem Rande nahe an die Rohrmündung des Sublimat-



Fig. 73. Tiegelförmiges Einsatzgefäss.

kastens *b*, wird mit trockenem Sande umgeben und zu $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ mit gepulvertem Benzoëharz gefüllt. Das aus dem Deckel hervorragende Thermometer *t* taucht in das Benzoëharz ein und gestattet die Temperatur, welche auf gegen 140° zu halten ist, zu beobachten.

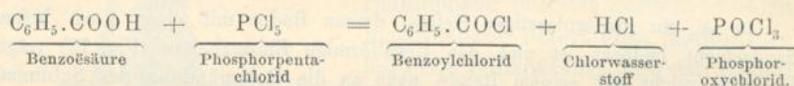
Der aus Holz bestehende Sublimatkasten b ist mit glattem Papier ausgeklebt, weist durch die Wände g und h dem Benzoëssäuredampf einen grösseren Weg an und steht mit dem Schornstein d in Verbindung. Durch das nach unten gerichtete, an das Gefäss a angesetzte Rohr c e tritt in der Richtung des Pfeiles kalte Luft ein und bewirkt eine Fortführung des Benzoëssäuredampfes. Der Luftzug wird durch eine am Schornstein angebrachte Verschlussklappe f geregelt. — Gutes Benzoëharz liefert, in diesem Apparat der Sublimation unterworfen, gegen 25 Proc. Benzoëssäure. Um die letzten Antheile im Harz zurückbleibender Säure noch zu gewinnen, kocht man den Rückstand mit Sodalösung aus und fällt die Benzoëssäure durch Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure aus. Die solcherart erhaltene Benzoëssäure wird zweckmässig bei einer neuen Verarbeitung von Harz mit in das Sublimirgefäss gegeben.

Die durch Sublimation gewonnene Benzoëssäure bildet weissliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, benzoëartigem und zugleich brenzlichem Geruche. In etwa 370 Th. kalten Wassers, reichlich in siedendem Wasser, sowie in Weingeist, Aether und Chloroform ist sie löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die gelbliche Färbung dieser Benzoëssäure rührt von den nicht unangenehm riechenden Nebenstoffen der trockenen Destillation des Benzoëharzes her. Reine Benzoëssäure bildet farblose, glänzende, geruchlose Nadeln, welche bei 120° schmelzen und schon weit unter ihrem Siedepunkt (250°) sublimiren.

Von Salzen der Benzoëssäure war ehemals das Natrium benzoicum officinell, welches meist aus künstlicher Benzoëssäure bereitet wurde und ein weisses amorphes, leicht wasserlösliches Pulver darstellt.

Von Abkömmlingen der Benzoëssäure ist das zu manchen Synthesen (s. Benzoylgujacol S. 377) benutzte Benzoylchlorid zu nennen, welches bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoëssäure entsteht:

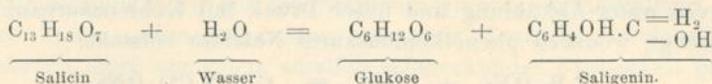


Der einwerthige Rest $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}-$ wird Benzoyl- genannt (wie der einwerthige aliphatische Rest $\text{CH}_3\cdot\text{CO}-$ Acetyl- heisst).

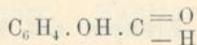
Salicylsäure, Orthooxybenzoëssäure, Acidum salicylicum, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{C}\begin{array}{l} \text{=} \\ \text{O} \end{array}\text{H}$. Die Salicylsäure kommt im freien Zustande in den Blüten von Spiraea Ulmaria, in den Wurzeln verschiedener Viola-Arten vor, als Methyläther in dem ätherischen Oel von Gaultheria procumbens (Wintergreenöl), in dem ätherischen Oel der Betula lenta, in der Senegawurzel u. s. w.

Die Salicylsäure wird auch als Spaltungskörper aus dem in der Weidenrinde vorkommenden Glukosid Salicin (nach diesem Körper trägt sie ihren Namen) erhalten.

Das Salicin zerfällt durch Emulsin in Glukose und Saligenin (Orthooxybenzylalkohol):



Das Saligenin geht bei der Oxydation in Salicylaldehyd

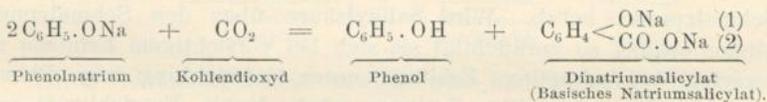


und darauf in Salicylsäure über.

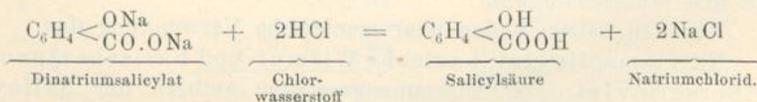
Kocht man Salicin mit starker Natronlauge, so wird neben einem Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$, genannten Körper Salicylaldehyd und Salicylsäure gebildet, während schmelzende Aetzkalkalien aus dem Salicin Salicylsäure und Phenol (das sog. Salicon) erzeugen.

Bis Anfang der 70er Jahre blieb die Darstellung der Salicylsäure auf das Wintergreenöl als Ausgangsstoff beschränkt. Im Jahre 1874 gelang es dann Kolbe, auf synthetischem Wege zur Salicylsäure zu gelangen und die Bedeutung derselben als Antisepticum klar zu legen.

Zur Darstellung der Salicylsäure nach Kolbe's Verfahren wird Phenol (Carbolsäure) in Natronlauge gelöst, das sich bildende Phenolnatrium zur staubigen Trockene abgedampft und in einem Kohlensäurestrom mehrere Stunden lang auf 180° erhitzt. Es beginnt Phenol abzudestilliren. Man setzt das Erhitzen fort, so lange noch Phenoldämpfe auftreten, indem man die Temperatur allmählich auf gegen 220° steigert:



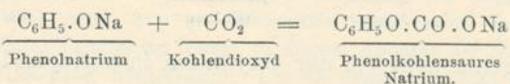
Man löst das gebildete Dinatriumsalicylat in Wasser und scheidet die freie Salicylsäure durch Salzsäure ab:



Verwendet man an Stelle des Phenolnatriums Phenolkalium bei diesem Verfahren, so wird nicht Salicylsäure, sondern im Wesentlichen die isomere Paraoxybenzoësäure gebildet.

Nach dem Kolbe'schen Darstellungsverfahren wird nur die Hälfte des Phenols in Salicylsäure umgewandelt. Schmitt hat aber

gefunden, dass die Gesamtmenge Phenol Salicylsäure liefert, wenn man, wie folgt, arbeitet. Trockenes Phenolnatrium wird im Autoklaven unter Abkühlung und unter Druck mit Kohlensäureanhydrid gesättigt, wodurch phenolkohlensaures Natrium entsteht:



Letzteres geht beim Erhitzen auf 120 bis 130° in Natriumsalicylat über:



Die aus dem Natriumsalicylat mittelst Salzsäure abgeschiedene Salicylsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Eine durch Fällen aus reinem Natriumsalicylat mittelst Salzsäure erhaltene Säure kommt als präcipitirte Salicylsäure in den Handel.

Die Salicylsäure bildet leichte, weisse, nadelförmige Krystalle oder ein lockeres, weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver von süsslich-saurem, kratzendem Geschmack, in etwa 500 Th. kalten und in 15 Th. siedenden Wassers, leicht in heissem Chloroform, sehr leicht in Weingeist und in Aether löslich. Der Schmelzpunkt reiner Säure liegt bei 156,86°. Ein Gehalt an Kresotinsäuren ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{OH}$, entstanden bei Verwendung eines kresolhaltigen Phenols zur Darstellung der Salicylsäure) drückt den Schmelzpunkt herab. Wird Salicylsäure über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so verflüchtigt sie sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, bei schnellem Erhitzen unter Entwicklung von Phenolgeruch. Die wässrige Lösung wird durch Ferrichloridlösung dauernd blauviolett, in starker Verdünnung violettroth gefärbt. Beim Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich Salicylsäure mit den Wasserdämpfen.

Von den Salzen finden pharmaceutische Verwendung das

Natriumsalicylat, basische Wismut- und basische Quecksilbersalicylat, von zusammengesetzten Aethern der Salicylsäuremethyl- (Wintergreenöl) und Salicylsäurephenyläther (Salol).

Natriumsalicylat, salicylsaures Natrium, Natrium salicylicum, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COONa} \end{array} \right\rangle$, wird dargestellt durch Verreiben von 16,5 Th. reiner Salicylsäure und 10 Th. Natriumbicarbonat mit

Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Salol ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach aromatischem Geruch und Geschmack, welches bei 42° schmilzt, fast unlöslich in Wasser ist und sich in 10 Th. Weingeist und 0,3 Th. Aether löst.

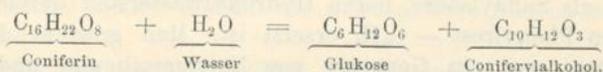
Protocatechusäure, Dioxybenzoësäure 1:2:4, C_6H_3 $\begin{matrix} -OH & (1) \\ -OH & (2) \\ -COOH & (4) \end{matrix}$

entsteht beim Schmelzen vieler Harze mit Kaliumhydroxyd.

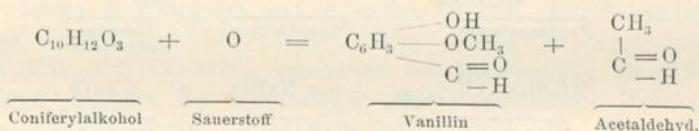
Ein Abkömmling des dieser Säure entsprechenden Aldehydes ist das Vanillin, der riechende Körper der Vanilleschoten. Vanillin ist als der Monomethyläther des Protocatechualdehydes auf-

zufassen: C_6H_3 $\begin{matrix} OH & (1) \\ OCH_3 & (2) \\ C=O & (3) \\ -H & (4) \end{matrix}$. Künstlich kann dieser Körper aus dem

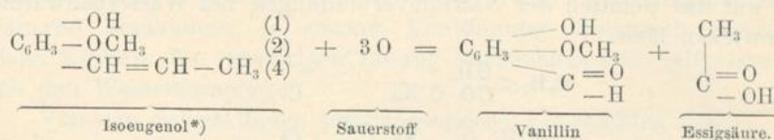
Coniferin gewonnen werden, einem in dem Cambialsafte der Nadelhölzer vorkommenden Glukoside. Dasselbe zerfällt bei der Einwirkung verdünnter Säuren in Glukose und Coniferylalkohol:



Letzterer geht bei der Oxydation (mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure) in Vanillin über bei gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd:



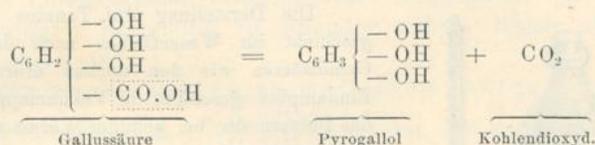
Auch bei der Oxydation von Isoeugenol mit Kaliumpermanaganat wird Vanillin erhalten:



Gallussäure, Trioxybenzoësäure, Acidum gallicum, $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, kommt in verschiedenen Pflanzen vor, im chinesischen Thee, im Sumach, in den Divi-Divi-Schoten (*Caesalpinia Coriaria*),

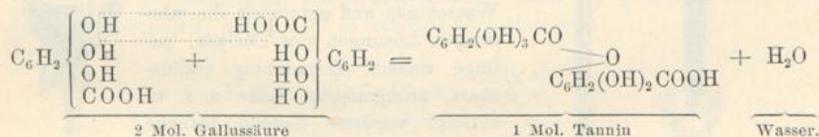
*) Man wendet das Isoeugenol hierbei am besten in Form seiner Acetylverbindung an.

in den Galläpfeln u. s. w. Sie wird beim Kochen der Gallusgerbsäure mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie beim Gähren ihrer wässrigen Lösung erhalten. Die Gallussäure krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche in 100 Th. kalten und in 3 Th. siedenden Wassers löslich sind. Wird sie über ihren Schmelzpunkt, welcher bei 200° liegt, erhitzt, so zerfällt sie in Pyrogallol und Kohlendioxyd (S. 378):



In naher Beziehung zur Gallussäure steht die Gallusgerbsäure, aus welcher jene, wie erwähnt, auch bereitet wird.

Gallusgerbsäure, Tannin, Gerbsäure, Acidum tannicum, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8$, ist als eine Digallussäure aufzufassen, d. h. als 2 Moleküle Gallussäure, aus welchen 1 Mol. Wasser ausgetreten ist:



Die Gallusgerbsäure findet sich in den kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae turticae*), welche auf den Blattknospen und jüngeren Aesten von *Quercus lusitanica* var. *tinctoria* durch den Stich der Gallwespe, *Cynips gallae tinctoriae*, entstehen, zu 50 bis 60 Proc., ferner in den chinesischen Galläpfeln (*Gallae chinenses*), die auf den Blattstielen und Zweigen von *Rhus semialata* in Folge des Stiches der *Aphis chinensis* vorkommen, zu 60–75 Proc. und in mehreren anderen Gallen verschiedener *Quercus*arten.

Zur Darstellung des Tannins dienten früher vorzugsweise die kleinasiatischen Gallen, heutigen Tages fast ausschliesslich die chinesischen.

Um kleine Mengen Tannin aus Galläpfeln darzustellen, bedient man sich eines Stechhebers, wie ein solcher in Fig. 74 abgebildet ist. Man füllt denselben mit grob zerstoßenen, vom Pulver durch Absieben befreiten Galläpfeln und überschichtet mit einem Gemisch aus 4 Th. Aether und 1 Th. Weingeist, so dass die Flüssigkeit einige Centimeter über den Galläpfeln steht. Nach 2 Tagen lässt man die gefärbte Flüssigkeit durch Oeffnen der Stopfen ablaufen, übergiesst nochmals mit dem erwähnten Alkohol-Aether-Gemisch und lässt nach eintägiger Einwirkung wiederum ab. Man sammelt die beiden alkohol-ätherischen Extrakt-

lösungen, filtrirt nach dem Absetzen und schüttelt mit $\frac{1}{3}$ Raumtheil destillirten Wassers. Es bilden sich hierbei drei Schichten, deren untere eine alkoholisch-wässrige Tanninlösung, deren mittlere wässrige nur wenig Tannin enthält, und deren obere die ätherische Lösung von Fett, Harz, Farbstoff, Gallussäure, Ellagsäure u. s. w. darstellt. Die unteren beiden Schichten werden mittelst eines Scheidetrichters (Fig. 75) von der oberen Flüssigkeitsschicht gesondert, bei gelinder Wärme abgedunstet und der völlig trockene Rückstand zu einem sehr feinen Pulver zerrieben.

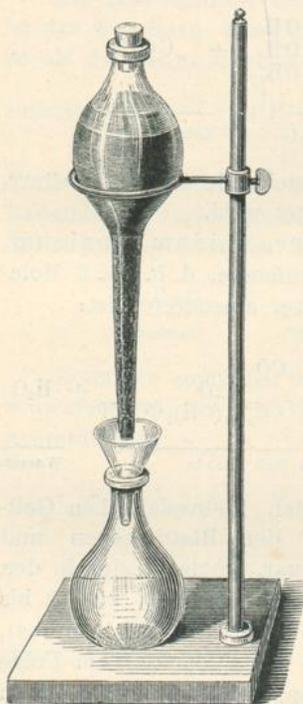


Fig. 74. Stechheber (zur Bereitung von Tannin).

Die Darstellung des Tannins im Grossen geschieht im Wesentlichen nach den gleichen Grundsätzen wie den soeben erörterten. Das Eindampfen geschieht in Vakuumapparaten und das Pulvern der bei gelinder Wärme getrockneten Rückstände auf grossen Kollergängen.

Man kann auch die Galläpfel zuvor mit Schwefelkohlenstoff, absolutem Aether oder anderen Flüssigkeiten behandeln, welche das Tannin ungelöst lassen, aber Harze, Fette u. s. w. entfernen. Hierauf zieht man mit destillirtem Wasser aus und unterwirft die wässrigen Lösungen der Dialyse, zufolge welcher Behandlung Gallussäure, anorganische Salze u. s. w. entfernt werden. Sobald lösliche Bestandtheile durch die Membran des Dialysators nicht mehr hindurchgehen, wird die Tanninlösung filtrirt und im Vakuum eingedunstet.



Fig. 75. Scheidetrichter.

Man unterscheidet im Handel neben dem gewöhnlichen Tannin auch ein *Acidum tannicum levissimum* oder Schaumtannin, welches durch Aufstreichen concentrirter Tanninlösungen auf Glasplatten, Trocknen, Abstreichen mit einem Messer und Zerreiben bereitet wird. — Eine zu feinen Fäden ausgezogene dicke Tannin-

lösung liefert beim Zerschneiden der goldgelben Fäden das sog. Krystalltannin. Die zu Gerbzwecken benutzten technischen Tannine werden durch Ausziehen der Galläpfel mit Wasser und Eindunsten der erhaltenen Lösungen zur Trockene bereitet.

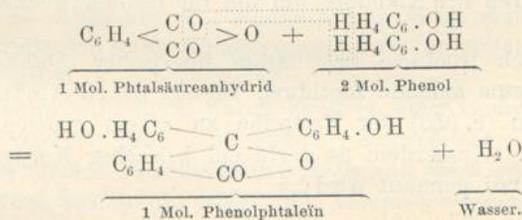
Die reine Gerbsäure stellt ein schwach gelbliches Pulver oder eine glänzende, wenig gefärbte, lockere Masse dar, welche mit 1 Th. Wasser, sowie mit 2 Th. Weingeist eine klare, eigenthümlich riechende, sauer reagirende und zusammenziehend schmeckende Lösung giebt. In reinem Aether ist Gerbsäure unlöslich, löslich in

8 Th. Glycerin. Aus der wässrigen Lösung (1 + 4) wird durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Natriumchlorid die Säure abgeschieden. Eisenchloridlösung erzeugt einen blauschwarzen, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindenden Niederschlag. Bleiacetat oder Bleiessig ruft in wässrigen Gerbsäurelösungen einen Niederschlag von Bleitannat hervor.

Man kennt ausser der Gallussäure noch eine grosse Menge anderer im Pflanzenreiche vorkommender Gerbsäuren, die in naher oder entfernterer Beziehung zu einander stehen, bisher aber noch wenig erforscht sind.

Von den zweibasischen aromatischen Säuren sei die

Orthophtalsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot OH (1) \\ CO \cdot OH (2) \end{matrix} >$, erwähnt, weil ein Abkömmling derselben, das Phenolphtaleïn, Verwendung als Indikator in der Maassanalyse findet. Die Orthophtalsäure wird neben anderen Stoffen bei der Oxydation des Naphtalins gebildet und stellt bei 185° schmelzende, farblose Prismen dar, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus unter Wasserabspaltung in Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$, übergehen. Schmilzt man diesen Körper mit Phenol bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (z. B. Zinkchlorid oder conc. Schwefelsäure) zusammen, so entsteht Phenolphtaleïn:

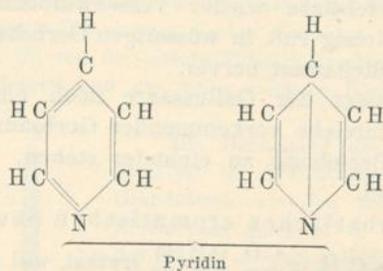


Das Phenolphtaleïn ist ein gelblich-weisses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, von Aetzkalkalien aber mit fuchsinrother Färbung aufgenommen wird.

V. Pyridin- und Chinolinbasen.

Unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen finden sich neben den bereits früher erwähnten Körpern auch basische Verbindungen, von welchen Pyridin und Chinolin, sowie deren Homologe die wichtigsten sind. Diese Basen werden ferner bei der trockenen Destillation thierischer Abfälle, wie Leder, Haare, Leim u. s. w. gebildet und entstehen auch bei der Zersetzung einiger natürlich vorkommender organischer Basen des Pflanzenreichs (Alkaloide).

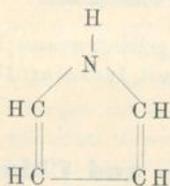
Man fasst das **Pyridin**, C_5H_5N , hinsichtlich seiner Konstitution als ein Benzol auf, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Man pflegt von den beiden Formeln:



sich für die erstere zu entscheiden, wenngleich sich gewichtige Beweise für die Richtigkeit der zweiten Formel erbringen lassen.

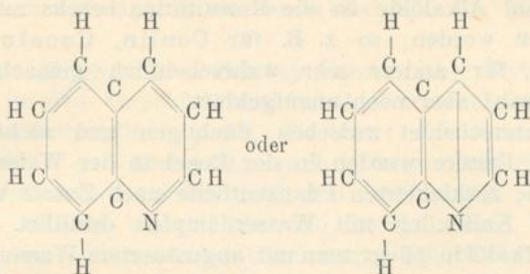
Das Pyridin und seine homologen Verbindungen: C_6H_7N Picoline, C_7H_9N Lutidine u. s. w. werden als Pyridinbasen bezeichnet. Es sind in reinem Zustande farblose, stark alkalisch reagirende, unangenehm stechend riechende Flüssigkeiten, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen und mit Säuren Salze bilden. Sie dienen zum Denaturiren des Alkohols, um ihn für Genusszwecke untauglich zu machen.

Das durch trockene Destillation thierischer Abfälle erhaltene Thieröl, **Oleum animale foetidum**, besteht neben Aminen (S. 342) und Nitrilen (S. 353) der Fettreihe zu einem grossen Theil aus Pyridinbasen. Ausserdem ist darin ein basischer Körper enthalten, welcher Pyrrol genannt wird:



Ein Tetrajodpyrrol, $C_4J_4.NH$, ist das als Ersatzmittel des Jodoforms medicinisch in Anwendung kommende Jodol.

Die Konstitution des **Chinolins**, C_9H_7N , wird entweder durch die Formel



ausgedrückt. Diese Formeln lassen sich als aus einem Benzol- und einem Pyridinkern bestehend betrachten, beziehentlich die erstere als ein Naphtalin, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Die erstere Formel ist die gebräuchlichere, wenn gleich auch für den zweiten Ausdruck gewichtige Beweise beigebracht worden sind.

Das Chinolin und seine Homologen: $C_{10}H_9N$ Lepidine, $C_{11}H_{11}N$ Cryptidine, werden als Chinolinbasen bezeichnet. Sie finden sich im Steinkohlen- und thierischen Theer und entstehen ferner bei der Destillation verschiedener Alkaloide, wie Chinin, Cinchonin, Strychnin u. a. Auch auf rein synthetischem Wege sind gleich wie bei den Pyridinbasen, so auch hier verschiedene Darstellungsmethoden bekannt geworden.

Das **Chinolin** wird meist durch Erhitzen eines Gemisches Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Es bildet eine farblose, eigenthümlich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 227° . Von seinen Verbindungen ist das weinsaure Salz, **Chinolinum tartaricum** ($3 C_9 H_7 N + 4 C_4 H_6 O_6$), pharmaceutisch wichtig. Dasselbe wird durch Sättigen einer Weinsäurelösung mit Chinolin gewonnen und bildet farblose, glänzende, nadelförmige Krystalle.

VI. Alkaloide und künstliche Basen.

In vielen Pflanzen finden sich, meist an organische Säuren gebunden, gewisse stickstoffhaltige, oft durch starke physiologische Wirkung ausgezeichnete Körper, die sog. Alkaloide oder Pflanzenbasen. Dieselben können in den weitaus meisten Fällen als tertiäre Basen (s. Amine S. 344) betrachtet werden. In vielen Fällen sind sie Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins. Für eine

kleine Anzahl Alkaloide ist die Konstitution bereits mit Sicherheit nachgewiesen worden, so z. B. für Coniin, Cocaïn, Piperin, Hydrastin, für andere sehr wahrscheinlich gemacht, für die grössere Anzahl aber noch unaufgeklärt.

Man unterscheidet zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloiden. Erstere werden in der Regel in der Weise gewonnen, dass man die zerkleinerten Pflanzentheile nach Zusatz von Natronlauge oder Kalkmilch mit Wasserdämpfen destillirt. Die nicht flüchtigen Alkaloide pflegt man mit angesäuertem Wasser oder angesäuertem Alkohol aus den Pflanzentheilen auszuziehen. Aus den sauren wässerigen Lösungen scheiden sich nach Uebersättigung mit Natronlauge oder Ammoniak in vielen Fällen die Alkaloide ab, welche dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther u. s. w. gereinigt werden. Die mit angesäuertem Alkohol bewirkten Auszüge werden auf dem Wasserbade verdampft, mit Wasser aufgenommen und die Alkaloide, wie oben, abgeschieden. Oft finden sich in den Pflanzen mehrere Alkaloide nebeneinander, und man erhält in diesem Falle bei der Fällung der wässerigen Salzlösungen mit Aetzalkali Gemische der Alkaloide. Man bewirkt eine Trennung derselben, indem man die Alkaloide oder ihre Salze mit verschiedenen Lösungsmitteln nach einander behandelt, die in jedem Einzelfalle natürlich besonders herausgefunden werden müssen.

Die salzsauren Salze der meisten Alkaloide vereinigen sich mit Platin- und Goldchlorid zu schwer löslichen, meist krystallisirbaren Doppelsalzen. Gerbsäure, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismutjodid rufen in vielen Alkaloidlösungen Niederschläge hervor und werden daher als Alkaloidreagenzien bezeichnet. Zur Erkennung vieler Alkaloide dienen gewisse Farbreaktionen, die mit concentrirter Schwefelsäure, Vanadinschwefelsäure, mit Chromsäure, Salpetersäure u. s. w. erhalten werden.

Erdmann's Reagenz ist ein Gemisch aus 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure (12 Tropfen Salpetersäure von 25 Proc. auf 100 cem Wasser) und 20 g reiner concentrirter Schwefelsäure.

Fröhde's Reagenz ist eine Lösung von 1 g Natrium- oder Ammoniummolybdat in 100 cem concentrirter Schwefelsäure.

Man theilt die Alkaloide ein in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige. Die erstere Gruppe ist die kleinere; zu ihr gehören das Coniin und Nicotin.

Coniin, $C_{18}H_{17}N$, kommt, wahrscheinlich an Aepfelsäure gebunden, in allen Theilen der Schierlingspflanze, Conium maculatum, besonders in den Früchten vor. Es ist eine farblose, stark giftige,

ekelhaft (nach Mäuseharn) riechende, bei 166 bis 167° siedende Flüssigkeit.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, findet sich, an Citronensäure und Aepfelsäure gebunden, in den verschiedenen Tabakarten (*Nicotiana tabacum*, *N. rustica*, *macrophylla* u. s. w.). Es bildet eine farblose, an der Luft sich schnell gelb färbende, stark giftige Flüssigkeit, welche im Wasserstoffstrom zwischen 240° und 242° siedet. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und besitzt einen betäubenden Geruch und einen brennenden Geschmack. Die Tabake enthalten bis gegen 5 Proc. des Alkaloids.

Die wichtigeren sauerstoffhaltigen Alkaloide gehören folgenden Pflanzenfamilien an:

Monocotyleae:

Melanthiaceae: *Sabadilla* (**Veratrin**).

Dicotyleae:

Ranunculaceae: *Aconitum* (**Aconitin**), *Hydrastis* (**Hydrastin**).

Papaveraceae: *Papaver somniferum* (**Opiumbasen**: Morphin, Codein, Narcotin).

Rutaceae: *Pilocarpus* (**Pilocarpin**).

Erythroxyleae: *Erythroxylum* (**Cocain**).

Papilionaceae: *Physostigma* (**Physostigmin**).

Solaneae: *Atropa* und *Hyoscyamus* (**Atropin**, **Hyoscyamin**, **Hyoscin**).

Loganiaceae: *Strychnos* (**Strychnin**, **Brucin**).

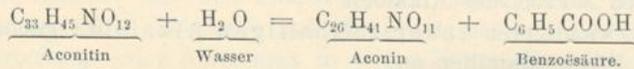
Rubiaceae: *Cinchona* (**Chinabasen**), *Coffea* (**Coffein**), *Cephaelis Ipecacuanha* (**Emetin**).

Veratrin. In dem Sabadillsamen (*Sabadilla officinalis* s. *Veratrum officinale*) kommt das Veratrin neben anderen Basen, wie Sabadillin, Cevadillin, Sabatrin, vor und besteht aus zwei isomeren Verbindungen, dem Cevadin und Veratridin. Von diesen beiden Alkaloiden verhindern geringe Mengen Cevadin die Löslichkeit des Veratridins und geringe Mengen des letzteren die Krystallisationsfähigkeit. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{32}H_{49}NO_9$ (nach Schmidt) oder $C_{32}H_{52}N_2O_8$ (nach Merck).

Veratrin ist ein weisses, lockeres Pulver oder bildet weisse, amorphe Massen, deren Staub heftig zum Niesen reizt. Von siedendem Wasser wird Veratrin nur wenig gelöst. Die filtrirte Lösung schmeckt scharf, nicht bitter und bläut rothes Lackmuspapier nur langsam. Es löst sich ferner in 4 Th. Weingeist und in 2 Th. Chloroform. Mit Salzsäure gekocht, liefert es eine roth gefärbte Lösung. Mit 100 Th.

Schwefelsäure verrieben, ertheilt Veratrin derselben zunächst eine grünlich-gelbe Fluorescenz, allmählich tritt jedoch starke Rothfärbung ein. Stark giftiges Alkaloid!

Aconitin, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, kommt neben den Alkaloiden Napellin und Aconin im Kraut von *Aconitum Napellus* vor und hat sich als ein Benzoylaconin erwiesen. Es zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 150° im Sinne folgender Gleichung:



Das reine Aconitin schmilzt bei $188,5^{\circ}$ und wird von gegen 4500 Th. Wasser gelöst. Es ist stark giftig! Die unter der Bezeichnung deutsches, englisches und französisches Aconitin vorkommenden Handelssorten, welche entweder aus *Aconitum Napellus* oder anderen Aconitarten dargestellt werden, sind meist Gemische von Aconitin mit anderen Aconitumbasen und besitzen daher nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Aconitin eine stärkere oder schwächere Wirkung.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, findet sich neben Berberin in dem Wurzelstock von *Hydrastis canadensis* und ist eines jener Alkaloide, deren Konstitution aufgeklärt ist. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrastin entsteht neben Opiansäure eine neue Base, das Hydrastinin:



deren chlorwasserstoffsäures Salz als Blutstillungsmittel in die Therapie eingeführt wurde.

Opiumbasen. In dem eingetrockneten Milchsaft der unreifen Früchte von *Papaver somniferum*, dem Opium, sind eine grosse Anzahl Alkaloide nachgewiesen worden, von welchen das Morphin*) oder Morphin am reichlichsten vorkommt und die weitaus grösste Bedeutung beansprucht. Neben dem Morphin sind noch das

*) Abgeleitet von *Μορμειός* (Morpheus), Gott des Schlafes und der Träume, weil das Alkaloid, in kleinen Mengen innerlich genommen, eine einschläfernde Wirkung äussert.

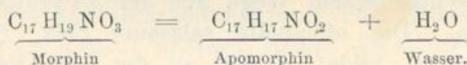
Codein und Narcotin erwähnenswerth, sowie als weniger wichtig Thebain, Papaverin, Narcein, Pseudomorphin u. s. w.

Das **Morphin** findet sich im Opium zu 10 bis 18 Proc. Ein gutes Opium soll mindestens 10 Proc. enthalten; es ist im Opium an Mekonsäure gebunden.

Man gewinnt das Morphin, indem man gepulvertes Opium mit Wasser auszieht, mit Calciumchloridlösung versetzt und die vom ausgeschiedenen mekonsauren Calcium abfiltrirte Lösung eindampft, worauf die salzsauren Salze des Morphins und Codeins auskrystallisiren. Dieselben werden in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, wodurch Morphin niedergeschlagen wird. Kalium- und Natriumhydroxyd, auch Calciumhydroxyd lösen das Morphin und sind deshalb zur Fällung nicht geeignet.

Das **Morphin**, $C_{17}H_{19}NO_3$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in kleinen, glänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen, die in 1000 Th. kalten und 400 Th. siedenden Wassers löslich sind. Von Alkohol sind gegen 35 Th. zur Lösung erforderlich; schwer löslich ist es in Aether. Es besitzt ein grosses Reduktionsvermögen: Ferrisalze sowohl wie Silber- und Wismutsalze werden reducirt. Reine conc. Schwefelsäure löst das Morphin ohne Färbung; überlässt man diese Lösung einige Stunden der Ruhe und fügt etwas Salpetersäure hinzu, so tritt eine blutrothe Färbung auf. Fröhde'sches Reagenz löst das Morphin mit violetter Farbe. Von seinen Salzen ist das chlorwasserstoffsäure: **Morphium hydrochloricum**, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$, officinell. Dasselbe kommt in Form weisser, seidenglänzender, oft büschelförmig vereinigter Krystallnadeln oder weisser, würfelförmiger Stücke von mikro-krystallinischer Beschaffenheit in den Handel. Es löst sich in 25 Th. Wasser, sowie in 50 Th. Weingeist zu einer farblosen, bitter schmeckenden Flüssigkeit.

Erhitzt man Morphin mit conc. Salzsäure auf 140° bis 150° , so spaltet sich ein Molekül Wasser ab, und man erhält **Apomorphin**, $C_{17}H_{17}NO_2$:



Auch beim Erhitzen von Morphin mit anderen wasserentziehenden Mitteln, z. B. Zinkchlorid, wird Apomorphin gebildet. Dasselbe stellt eine reine weisse, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht lösliche Masse dar, die an feuchter Luft und am Licht sich schnell grün färbt. Das salzsaure Salz, **Apomorphinum hydrochloricum**, $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$, bildet weisse oder grauweisse Kryställchen, die mit etwa 40 Th. Wasser oder Weingeist neutrale Lösungen geben und in Aether und Chloroform fast unlöslich sind. An feuchter Luft, besonders unter Mitwirkung von

Licht färbt sich das Salz gleich der Base bald grün. Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe. Die Lösung in überschüssiger Natronlauge färbt sich an der Luft purpurroth und allmählich schwarz. Der durch Natriumbicarbonatlösung in der wässrigen Lösung des Salzes hervorgerufene Niederschlag nimmt an der Luft eine Grünfärbung an; er wird dann von Aether mit purpurvioletter, von Chloroform mit blauvioletter Farbe gelöst. Silbernitratlösung wird in der mit Ammoniak versetzten Lösung sogleich reducirt.

Codein*) ist als ein Methylmorphin zu betrachten, entspricht daher der Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ und ist auf synthetischem Wege aus Morphin und Methyljodid dargestellt worden. Die freie Base kann in grossen, farblosen Krystallen erhalten werden, die bei 155° schmelzen. Im Gegensatz zum Morphin wird Codein von Aetzalkalien kaum gelöst. Durch Sättigen mit Phosphorsäure erhält man das officinelle, mit 2 Mol. Wasser krystallisirende **Codeinum phosphoricum**, $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3 \cdot H_3PO_4 + 2H_2O$, welches feine, bitter schmeckende, leicht wasserlösliche Nadeln bildet. 0,01 g Codeinsalz liefert mit 10 ccm Schwefelsäure beim Erwärmen eine farblose Lösung. Verwendet man jedoch hierzu Schwefelsäure, die in 100 ccm einen Tropfen Eisenchloridlösung enthält, so färbt sich die Lösung blau oder violett.

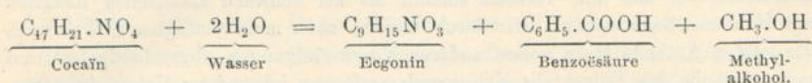
Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, findet sich nächst dem Morphin im Opium am reichlichsten, und zwar im freien Zustand. Es wird von Wasser, Ammoniak und Kalilauge nicht gelöst, hingegen von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Narcotin krystallisirt in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 176° .

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, wird neben dem Alkaloid Jaborin aus den Jaborandiblättern (*Pilocarpus pennatifolius* Lem.) gewonnen und ist auf synthetischem Wege aus der β -Pyridinmilchsäure erhalten worden. Das officinelle salzsaure Salz, **Pilocarpinum hydrochloricum**, bildet weisse, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Krystalle von schwach bitterem Geschmack. Das Salz wird durch Schwefelsäure ohne Färbung, durch rauchende Salpetersäure mit schwach grünlicher Farbe aufgelöst. Giftig!

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt neben einer ganzen Reihe anderer Alkaloide in den von verschiedenen Erythroxylum-Arten abstammenden Cocablättern vor. Es bildet in reinem Zustande farblose, pris-

*) Abgeleitet von *κώδεια* (kodeia), Mohnkopf.

matische Krystalle, die bei 98° schmelzen und leicht spaltbar sind. Schon die wässrige salzsaure Lösung des Cocaïns zersetzt sich beim Kochen; schneller erfolgt die Zersetzung beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Sinne folgender Gleichung:



Das Cocaïn ist zufolge dieser Zersetzung als ein Methyl-Benzoyl-Egonin aufzufassen.

Das salzsaure Salz, Cocaïnum hydrochloricum, besteht aus farblosen, durchscheinenden, geruchlosen, wasserfreien Krystallen, die bei 201° schmelzen und mit Wasser und Weingeist neutrale Lösungen geben. Die Lösungen besitzen bitteren Geschmack und rufen auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor (daher die Verwendung des Cocaïns als „lokales Anaestheticum“).

Physostigmin (Eserin), $C_{15}H_{21}N_3O_2$, wird aus den Calabarbohnen (*Physostigma venenosum*) gewonnen und als schwefelsaures Salz besonders in der Thierheilkunde häufig verwendet. Das Physostigminum sulfuricum bildet ein weisses, krystallinisches, an feuchter Luft zerfliessendes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser und Weingeist löst.

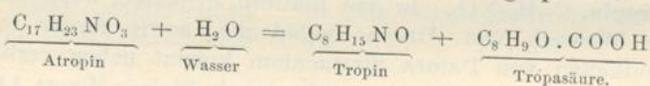
Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$. In den Blättern, Früchten, besonders aber in den Wurzeln von *Atropa Belladonna*, sowie ferner in allen Pflanzentheilen von *Datura Stramonium* kommt neben verhältnissmässig grossen Mengen Hyoscyamin nur in kleiner Menge Atropin vor, in den Samen von *Hyoscyamus niger* wahrscheinlich nur Hyoscyamin. Diese Thatsache war bis vor kurzer Zeit nicht völlig aufgeklärt, da bei der Verarbeitung jener Pflanzenbestandtheile auf Alkaloide stets in weitaus grösster Menge Atropin erhalten wurde. Es hat sich gezeigt, dass das Hyoscyamin, welches dem Atropin isomer ist, unter gewissen Bedingungen in Atropin übergehen kann, und dass diese Bedingungen in der Art der Atropindarstellung gegeben sind. Reines Hyoscyamin kann man in Atropin überführen, indem man jenes in luftverdünntem Raum 6 Stunden lang auf 110° erhitzt, oder indem man eine alkoholische, mit etwas Natronlauge versetzte Lösung von Hyoscyamin mehrere Stunden der Ruhe überlässt.

Zur Darstellung des Atropins benutzt man die zwei- bis dreijährigen, kurz vor dem Blühen gesammelten Belladonnawurzeln, welche man fein pulvert, mit $\frac{1}{25}$

des Gewichtes Calciumhydroxyd versetzt und mit 90procentigem Alkohol bei mässiger Wärme auszieht. Man filtrirt, säuert schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt abermals und destillirt im Wasserbade den Alkohol ab. Den Rückstand schüttelt man zur Befreiung von Harz, Fett u. s. w. mit Aether oder Petroleumäther aus und versetzt sodann bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kaliumcarbonatlösung. Hierdurch werden nach mehrstündigem Stehen noch die letzten Antheile Harz neben anderen Verunreinigungen abgeschieden, worauf man nunmehr das Filtrat mit Kaliumcarbonatlösung in starkem Ueberschuss versetzt. Nach 24 stündigem Stehen sammelt man das Rohatropin auf einem Filter und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

Das Atropin bildet farblose, glänzende, säulenförmige oder spiessige Krystalle vom Schmelzpunkt 115°, die in gegen 600 Th. Wasser löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Atropin ohne Färbung auf, färbt sich aber beim Erwärmen braun. Wird Atropin mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und sodann vorsichtig ein gleicher Raumtheil Wasser hinzugefügt, so macht sich ein süsslicher Geruch bemerkbar, der theils als hyacinthartig, theils als an Schlehenblüthe erinnernd bezeichnet wird. Dampft man ein Körnchen Atropin in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ein, so hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der mit alkoholischer Kalilauge befeuchtet eine violette Färbung annimmt. (Vitali'sche Reaction.)

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder mit Barytwasser wird das Atropin in Tropin und Tropasäure gespalten:



Wird tropasaurer Tropin, $C_8H_{15}NO.C_9H_{10}O_3$, längere Zeit mit überschüssiger verdünnter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, so spaltet sich Wasser ab, und Atropin wird zurückgebildet.

Von den Salzen des Atropins ist das schwefelsaure:

Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4$, officinell. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich in gleichen Theilen Wasser und in 3 Th. 90procentigen Alkohols zu neutral reagirenden Flüssigkeiten löst.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, kommt ausser in den beim Atropin bereits genannten Pflanzen auch in der Wurzel von *Scopolia atropoides* und *Sc. japonica* vor. Es wird in ähnlicher Weise aus dem Bilsenkrautsamen gewonnen, wie das Atropin aus der Belladonnawurzel. Das Hyoscyamin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 108,5° schmelzenden Nadeln. Es ist vom Atropin besonders dadurch

unterschieden, dass es optisch aktiv ist und zwar den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt neben Atropin und Hyoseyamin in mehreren Solaneen vor und ist bei der Darstellung genannter Alkaloide, bez. des Hyoseyamins aus Bilsenkrautsamen in den Mutterlauge als nicht krystallisirbare Base enthalten. Das Hyoscin wurde bis vor kurzem mit dem Atropin und Hyoseyamin für isomer gehalten; es hat sich jedoch herausgestellt, dass es der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ entspricht und mit dem von E. Schmidt aus Scopoliaarten abgeschiedenen Alkaloid Scopolamin vollkommen übereinstimmt. Von seinen Salzen wird das bromwasserstoffsäure:

Hyoscinum hydrobromicum, $2(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr) + 7H_2O$, medicinisch benutzt. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Stark giftig!

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, kommt in Begleitung von Brucin an Aepfelsäure gebunden in verschiedenen Theilen von Strychnosarten vor. Die Brechnüsse oder Krähenaugen, Samen der Strychnos nux vomica, enthalten gegen 0,9 Proc. dieser Alkaloide.

Zur Darstellung derselben werden die Brechnüsse zwischen Walzen zerquetscht und mit 50 procentigem Alkohol ausgekocht. Die Auszüge lässt man absetzen, destillirt den Alkohol ab, versetzt mit Bleiacetat, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und scheidet mit Natronlauge oder Magnesia die Alkaloide ab. Die getrockneten Niederschläge kocht man mit 80 procentigem Alkohol aus, concentrirt die Auszüge durch Abdampfen und lässt erkalten, worauf sich das Strychnin krystallinisch abscheidet, während das leichter lösliche Brucin in der Mutterlauge verbleibt.

Das Strychnin bildet farblose, ausserordentlich bitter schmeckende Prismen, die erst gegen 264° schmelzen. In Wasser, absolutem Alkohol und in Aether ist es sehr schwer löslich. Das salpetersäure Salz, **Strychninum nitricum**, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HNO_3$, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche mit 90 Th. kalten und 3 Th. siedenden Wassers, sowie mit 70 Th. kalten und 5 Th. siedenden Alkohols neutrale Lösungen geben. Beim Kochen eines Körnchens Strychninnitrat mit Salzsäure tritt Rothfärbung ein. Aus der wässerigen Lösung des Strychninnitrats scheidet Kaliumdichromatlösung rothgelbe Kryställchen ab, welche, mit Schwefelsäure in Berührung gebracht, vorübergehend blaue bis violette Färbung annehmen. Sehr giftig!

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, bildet farblose, monokline Tafeln, die das Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Wärme in trockener Luft zum Theil verlieren. Brucin löst sich schwer in Wasser und

in Aether, leicht in Alkohol. Von reiner conc. Schwefelsäure wird Brucin ohne Färbung aufgenommen; fügt man aber selbst nur Spuren Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Schwefelsäurelösung des Brucins blutroth. Diese Reaktion ist so scharf und kennzeichnend, dass man das Brucin zum Nachweis kleiner Mengen Salpetersäure, z. B. im Trinkwasser benutzt.

Chinabasen. In den von verschiedenen Cinchona-Arten abstammenden Chinarinden sind eine Anzahl Alkaloide enthalten, deren wichtigstes das **Chinin** ist. Ausser diesem sind erwähnenswerth das Chinidin (Conchinin), Cinchonin, Cinchonidin, Chinamin, Pariein, Paytamin. Zur Verarbeitung auf Chinabasen gelangt die Rinde cultivirter Cinchonon, neben der von Cinchona succirubra, die das Deutsche Arzneibuch als Cortex Chinae auführt, vorzugsweise die von Cinchona Calisaya Ledgeriana abstammende, welche die chininreichste ist (bis gegen 13 Proc.).

Das **Chinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wird aus den wässerigen Lösungen seiner Salze auf Zusatz von Ammoniak, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat u. s. w. als weisser, käsiger Niederschlag abgeschieden, der bald Wasser aufnimmt und das krystallinische Hydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ bildet. Dieser Körper schmilzt bei 57° , wird bei weiterem Erhitzen wieder fest (durch Fortgang des Krystallwassers) und schmilzt bei 177° von neuem. Chininhydrat löst sich bei 15° in 1670 Th. Wasser, das wasserfreie Chinin in 1960 Th. Wasser. Versetzt man die wässerige oder alkoholische Lösung des Chinins mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure u. s. w., so entsteht eine schön blaue Fluorescenz. Noch in einer Verdünnung von 1:100000 ist die durch Schwefelsäure hervorgerufene Fluorescenz bemerkbar. Trockenes Chlorgas färbt das Chinin carminroth und führt es in eine wasserlösliche Verbindung über. Fügt man zur wässerigen Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und tropft sodann überschüssiges Ammoniak hinzu, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung. Man bezeichnet diese Reaktion als Thalleiochinreaktion. Von den Salzen des Chinins werden das chlorwasserstoffsäure und schwefelsäure vom Deutschen Arzneibuch aufgeführt. Das gleichfalls darin verzeichnete gerbsäure Chinin, Chininum tannicum, ist eine Verbindung von Chinin mit Gallusgerbsäure von wechselnder Zusammensetzung. Das Chininum ferro-citricum, Eisenchinincitrat des Deutschen Arzneibuches, wird durch Lösen von frisch gefälltem Chininhydrat in Ferricitratlösung und Eintrocknen der zu einem Sirup verdunsteten Lösung auf Glasplatten bereitet.

Chininum hydrochloricum, Chininhydrochlorid,

bildet weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle von stark bitterem Geschmack, welche mit 3 Th. Weingeist und mit 34 Th. Wasser farblose, neutrale, nicht fluorescirende Lösungen geben.

Chininum sulfuricum, Chininsulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$, krystallisirt in weissen, feinen Nadeln von sehr bitterem Geschmack, welche sich in etwa 800 Th. kalten, in 25 Th. siedenden Wassers, sowie in 6 Th. siedenden Alkohols lösen. Die wässrige Lösung ist neutral und zeigt keine Fluorescenz, doch ruft bereits ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure in der Auflösung des Chininsulfats blaue Fluorescenz hervor.

Löst man Chininsulfat in verdünnter Schwefelsäure und dampft zur Krystallisation ab, so erhält man die farblosen, glänzenden Prismen des sauren Chininsulfats, **Chininum bisulfuricum**, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$.

Das Chinin und seine Salze sind wegen ihrer fieberwidrigen Eigenschaften und ihrer für den Organismus kräftigenden Wirkung geschätzte Arzneimittel, deren Bedeutung in der Neuzeit allerdings durch Einführung einer grossen Zahl synthetischer Ersatzmittel in den Arzneischatz vermindert ist.

Coffein (Thein), $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ oder $C_5H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O$, ist ein Abkömmling des Xanthins und als Trimethylxanthin aufzufassen. Es findet sich in den Kaffeebohnen (*Coffea arabica*) bis zu 2 Proc., im Thee (*Thea chinensis* und *Th. Bohea*) bis zu 1,8 Proc., in Paraguaythee oder Maté (*Ilex paraguayensis*) bis zu 1 Proc., in den Samen der *Paullinia sorbilis* (zerquetscht und zu Broden geformt unter dem Namen Guarana bekannt) bis zu 2,85 Proc., in den Kolanüssen (*Stereulia acuminata*) bis zu 2,1 Proc. u. s. w.

Dem Coffein nahe steht das Theobromin, ein Dimethylxanthin, welches in den Kakaobohnen (*Theobroma Cacao*) vorkommt.

Zur Gewinnung des Coffeins wird der sog. Theestaub, der auf den Theelagern abfallende Kehrlicht, benutzt. Man kocht den Theestaub unter Beigabe von gelöschtem Kalk mit Wasser aus, dampft die Auszüge unter Zusatz von Bleiessig ein, zieht den Rückstand mit heissem Alkohol oder Benzol oder Chloroform aus, verdampft das Lösungsmittel und krystallisirt das Coffein aus Wasser um.

Das Coffein krystallisirt in langen, weissen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, die sich in 80 Th. Wasser zu einer farblosen, neutralen, schwach bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Von siedendem Wasser sind 2 Th. zur Lösung

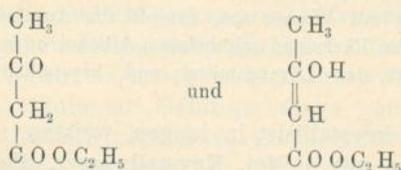
von 1 Th. Coffein erforderlich. Es löst sich in nahezu 50 Th. Weingeist und in 9 Th. Chloroform; von Aether wird es wenig aufgenommen. An der Luft verliert es einen Theil seines Krystallwassers; bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 230,5°, beginnt jedoch schon bei wenig über 100° sich in geringer Menge zu verflüchtigen und bei 180° ohne Rückstand zu sublimiren.

Wird eine Lösung von 1 Th. Coffein in 10 Th. Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein gelbrother Rückstand, der bei sofortiger Einwirkung von Ammoniak schön purpurroth gefärbt wird. Durch Einwirkung des Chlors wird Amalinsäure, $C_{12}H_{14}N_4O_8$, gebildet, welche, wie auch andere Xanthin-, bez. Harnsäureabkömmlinge, mit Ammoniak die purpurrothe Färbung (Murexidreaktion) giebt.

Von den Salzen des Coffeins lassen sich das chlor- und bromwasserstoffsäure, sowie das schwefelsäure in farblosen Krystallen erhalten, während es ein Coffeinum citricum nicht giebt. Der unter diesem Namen im Handel befindliche Arzneistoff ist nur ein Gemenge von Coffein und Citronensäure.

Im Anschluss an die natürlich vorkommenden Basen des Pflanzenreichs soll im Nachfolgenden noch ein Hinweis auf einige künstlich dargestellte Arzneikörper von basischen Eigenschaften gegeben sein, deren Darstellung in erster Linie bezweckte, Ersatzmittel für das wichtigste der Alkaloide, das Chinin, aufzufinden. Die ersten auf diesem Gebiete auftauchenden, synthetisch dargestellten Basen waren das Kaïrin, Antipyrin und Thallin, von welchen das mittlere die weitaus grösste Bedeutung erlangt und behauptet hat und daher im Folgenden betrachtet werden soll.

Antipyrin ist ein Abkömmling des Pyrrols, beziehentlich des Pyrazolons. Zur Darstellung bringt man zunächst Acetessigester und Phenylhydrazin zusammen. Acetessigester ist eine Verbindung, die neben anderen Körpern bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigäther gebildet wird, und für welche folgende zwei Konstitutionsformeln angenommen werden:



Bei der Vereinigung von Acetessigester mit Phenylhydrazin (s. S. 264) findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserab-

VII. Aetherische Oele und Harze.

Aetherische oder flüchtige Oele nennt man eine Anzahl im Pflanzenreich entweder fertig gebildeter (Rosenöl, Nelkenöl, Pfefferminzöl) oder erst bei der Behandlung mit Wasser entstehender Körper (Bittermandelöl, Senföl), die sich durch kräftigen Geruch, meist hohen Siedepunkt und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen auszeichnen.

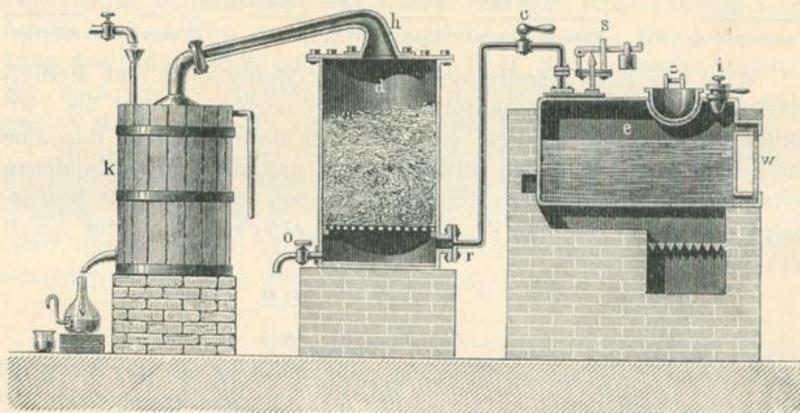


Fig. 76. Vorrichtung zur Gewinnung ätherischer Oele.

Die Gewinnung der ätherischen Oele geschieht entweder durch Destillation der zerkleinerten Pflanzentheile mit gespannten Wasserdämpfen oder durch Ausziehen mittels leicht flüchtiger Flüssigkeiten, die nach dem Verdunsten das Oel zurücklassen, oder durch Pressen (Citronen- und Bergamottöl). Sehr leicht vergängliche ätherische Oele, die sich nach den genannten Verfahren ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen nicht gewinnen lassen, bereitet man, indem in grossen, geschlossenen Behältern die Pflanzentheile (besonders Blüten) über fettem Oel (Olivöl) aufgestellt werden, welches die Riechstoffe „absorbirt“ und später an Alkohol wieder abgiebt.

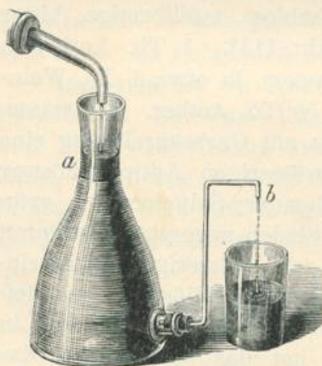


Fig. 77. Florentiner Flasche.

Die Gewinnung der ätherischen Oele durch Dampfdestillation geschieht in Apparaten, wie ein solcher in Fig. 76 abgebildet ist.

In dem Raum e werden Wasserdämpfe entwickelt, die, wenn sie eine hinreichend grosse Spannung erlangt haben, durch Oeffnen des Hahnes c durch das Rohr r in den mit zerkleinerten Pflanzentheilen theilweise angefüllten Raum d eintreten und, mit ätherischem Oele beladen, in dem Kühler k verdichtet werden. Das Destillat fliesst in sog. Florentiner Flaschen (Fig. 77) ab, die eine Trennung des auf dem Wasser schwimmenden Oels a von dem bei b ausfliessenden, noch kleine Mengen Oel gelöst haltenden Wasser gestatten. Letzteres findet in der Regel zu neuen Destillationen Verwendung.

Die ätherischen Oele sind entweder fest oder flüssig, oder sie scheiden sich bei niedrigen Wärmegraden in einen festen und einen flüssigen Antheil. Die bei gewöhnlicher Wärme festen ätherischen Oele nennt man **Kampher**, den festen Antheil der flüssigen auch Stearopten, den flüssig bleibenden Elaeopten.

Zu den **Kampherarten** gehört als pharmaceutisch wichtigster der Laurineen- oder Japankampher, Camphora, $C_{10}H_{16}O$, welcher in allen Theilen des in China und Japan vorkommenden Kampherbaumes, *Laurus Camphora*, enthalten ist und durch Destillation des zerkleinerten Wurzel- und Stammholzes mit Wasserdämpfen daraus gewonnen wird. Er bildet durchscheinende, körnig-krySTALLINISCHE Massen, welche eigenartig durchdringend riechen und einen bitterlichen, brennenden Geschmack besitzen. Schmelzpunkt 175° . Von ihm verschieden ist der aus den Höhlungen älterer Stämme von *Dryobalanops Camphora* auf Sumatra gewonnene Borneokampher, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{17} \cdot OH$ entspricht. Schmelzpunkt 199° .

Die Mehrzahl der ätherischen Oele ist frisch destillirt farblos. Durch Einwirkung von Luft und Licht nehmen sie eine gelbe bis braune Färbung an, werden dickflüssig und zähe: sie „verharzen“. Einige ätherische Oele, wie Wermuth- und Kamillenöl, sind von Natur aus gefärbt, ersteres grün, letzteres blau; in anderen ätherischen Oelen sind fremdartige Farbstoffe gelöst, so im Bergamottöl Chlorophyll, im Cajeputöl Kupferverbindungen.

Dem polarisirten Licht gegenüber verhalten sich die ätherischen Oele verschieden; einige polarisiren rechts, andere links, einige sind optisch inaktiv.

Von Wasser werden sie meist nur wenig gelöst, leicht von absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten Oelen. Viele ätherische Oele zeigen eine grosse Aufnahmefähigkeit für Brom und Jod. Letzteres wirkt mit grosser Heftigkeit, oft unter Feuererscheinung ein.

Ihrer Zusammensetzung nach theilt man die ätherischen Oele ein in:

1. Sauerstofffreie Oele (Terpene oder Kamphene),
2. sauerstoffhaltige Oele,
3. stickstoffhaltige und
4. schwefelhaltige Oele.

Die wichtigsten Vertreter der ersten Gruppe sind das Terpentingöl, Bergamottöl, Citronenöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, welche vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$ oder $(C_5H_8)_n$ bestehen und nur geringe Mengen sauerstoffhaltiger Bestandtheile enthalten. Bei der zweiten Gruppe ist dies Verhältniss umgekehrt. Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile dieser Gruppe erscheinen entweder als Oxydationsstoffe oder als Hydrate der Terpene; sie kennzeichnen sich entweder als Alkohole, als Phenole, Aldehyde oder Ketone oder endlich als Abkömmlinge dieser Verbindungen.

Ein Alkohol ist das den eigenthümlichen Pfefferminzgeruch des Oleum Menthae piperitae bedingende Menthol, $C_9H_{18}CH.OH$; Phenole sind im Nelkenöl (Eugenol) und Thymianöl (Thymol), ein Aldehyd im Bittermandelöl (Benzaldehyd), ein Keton im Oel von Ruta graveolens (Methyl-Nonylketon: $CH_3-CO-C_9H_{19}$), vergl. S. 305, der Abkömmling eines Phenols im Anisöl (Anethol, der Methyläther des p-Allylphenols, $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 & (1) \\ C_3H_5 & (4) \end{matrix}$) enthalten.

Stickstoffhaltige Oele sind bisher nur wenig bekannt (Oele von Nasturtium officinale, Lepidium sativum, Tropaeolum majus), schwefelhaltige Oele kommen besonders in der Familie der Cruciferen vor (Allylsenfö).
—————

Unter der Bezeichnung **Harze**, Resinae, fasst man eine Anzahl Körper zusammen, die meist in Begleitung ätherischer Oele sich in Pflanzentheilen (in besonderen „Harzgängen“) finden und zu jenen nahe Beziehungen haben. Ob die Harze aus ätherischen Oelen durch Oxydation oder andere chemische Vorgänge gebildet, oder ob sie als Umwandlungsstoffe von Zellwänden oder von Amylum angesehen werden müssen, ist bisher nicht sicher aufgeklärt. Ein grosser Theil der Harze tritt aus den betreffenden Pflanzentheilen entweder freiwillig aus oder wird durch Einschnitte in die harzföhrnden Pflanzentheile zum Ausfliessen veranlasst.

Man theilt die Harze je nach ihrer äusseren Beschaffenheit und je nach der Art ihrer Bestandtheile in folgende Gruppen ein:

1. Weichharze oder Balsame,
2. Hartharze,
3. Gummi- oder Schleimharze,
4. fossile Harze.

Die Weichharze oder Balsame enthalten einen grösseren oder geringeren Gehalt an ätherischen Oelen, haben meist eine dickflüssige Beschaffenheit und besitzen einen starken aromatischen

Geruch. Zu den Weichharzen rechnet man den Terpentin, den Copaiva-, Perubalsam und den Styrax. Der Hauptbestandtheil des Perubalsams ist Zimmtsäurebenzyläther (Cinnamēin), $C_6H_5CH=CH.C \begin{smallmatrix} \text{=} \\ \text{=} \end{smallmatrix} \overset{O}{\parallel} .CH_2.C_6H_5$. Im Styrax sind Zimmtsäureäther verschiedener alkoholartiger Körper enthalten.

Die Hartharze enthalten nur Spuren ätherischen Oeles und sind spröde, leicht zerreibliche Massen. Sie besitzen meist saure Reaktion. Es gehören zu den Hartharzen das Fichtenharz, die Benzoë, ferner Dammarharz, Copal, Guajakharz, Jalapenharz, Drachenblut u. s. w.

Unter Gummi- oder Schleimharzen werden Gemenge von Harz, Pflanzenschleim und ätherischem Oel verstanden. Sie liefern mit Wasser zusammengerieben milchartige Flüssigkeiten, da der in Lösung gehende Pflanzenschleim eine gleichmässige Vertheilung des Harzes bewirkt. Beim Behandeln der Gummiharze mit Alkohol wird das Harz gelöst, und der Pflanzenschleim bleibt zurück. Die bekanntesten Gummiharze sind Ammoniacum, Asa foetida, Galbanum, Euphorbium, Myrrha, Gummigutt (Gutti).

Zu den fossilen Harzen, welche als Harze vorweltlicher Pflanzen oder als Verharzungsstoffe des Erdöls an verschiedenen Stellen der Erde und auf dem Grunde des Meeres gefunden werden, gehören der Bernstein (Succinum) und das Erdpech oder Asphalt.

VIII. Glukoside und Bitterstoffe.

Glukoside nennt man eine Anzahl im Pflanzenreich vorkommender Verbindungen, die unter geeigneten Bedingungen (Behandeln mit verdünnten Säuren oder Alkalien, Einwirken von Fermenten) in Glukose und andere Körper gespalten werden. Wir haben bereits mehrere solcher Glukoside kennen gelernt (Amygdalin S. 379, myronsaures Kalium S. 352, Coniferin S. 388, Salicin S. 385) und führen ferner noch folgende an: Aesculin (in der Rinde der Rosskastanie), Arbutin (in den Blättern der Bärentraube, *Arctostaphylos uva ursi*), Colocynthin (in den Koloquinthen), Glycyrrhizin (in der Süßholzwurzel), Saponin u. s. w.

Die Glukoside sind meist krystallisirbare Verbindungen, die sich entweder in Wasser oder in Alkohol zu neutral reagirenden Flüssigkeiten lösen. Ihre Konstitution ist bisher nur in vereinzelten Fällen ermittelt.

Noch weniger bekannt in chemischer Hinsicht sind im Pflanzenreich weit verbreitete und auch im Thierreich vorkommende, meist krystallisirbare Körper, die einer bestimmten chemischen Gruppe bisher nicht zugewiesen werden konnten und aus Mangel an einem besseren Eintheilungsgrund ihres bitteren Geschmackes wegen vorläufig zu der Gruppe der „Bitterstoffe“ zusammengestellt sind. Sie wirken theilweise stark giftig; einige finden als solche arzneiliche Verwendung, andere bedingen die medicinische Wirkung vieler Drogen und daraus hergestellter pharmaceutischer Zubereitungen (Tinkturen, Extrakte).

Zu den Bitterstoffen werden u. a. gerechnet das Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$ (in den Flores Cinae enthalten), Aloin (in der Aloë), Kussin oder Kosin, $C_{31}H_{38}O_{10}$ (in den Kussoblüthen), Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$ (in den Kockelskörnern), Quassiin (in dem Quassiaholz), Absynthiin (im Wermuthkraut).