

*In Pflanzen und Pflanzentheilen vorkommende, nicht näher bestimmte organische Verbindungen.*

### *Extractiv- und Bitterstoffe.*

In Pflanzentheilen und den Pflanzensäften findet sich eine äußerst zahlreiche Klasse von Verbindungen, deren allgemeine Eigenschaften zum Theil bekannt, deren chemische Eigenschaften aber kaum studirt sind; viele davon sind in den wässerigen und weingeistigen Abkochungen der Pflanzentheile enthalten und heißen im Allgemeinen *Extractivstoffe*, oder *Bitterstoffe*, insofern sie einen bittern Geschmack besitzen. Der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse über das Verhalten dieser Körper gestattet keine scharfe und genaue Ordaung derselben oder eine Zusammenstellung der ähnlichen in Gruppen, indem ihre Eigenschaften ausnehmend von einander abweichen. Viele davon sind in Wasser löslich, andere nur in Weingeist oder Aether, manche sind weder Säuren noch Basen, andere verbinden sich mit Alkalien und Metalloxiden, wie die Zuckerarten, ohne daß sie sich den eigentlichen Säuren anreihen lassen. Viele davon sind den kristallisirbaren Harzen ähnlich, oder den kristallinischen fetten Substanzen. Den meisten unter ihnen gehören die medicinischen Wirkungen der Pflanzen an, worin sie enthalten sind. Ihre nähere Untersuchung ist eine der wichtigsten Aufgaben der organischen Chemie, sie muß von der Zukunft erwartet werden. Eine Menge derselben wird bei genauerem Studium ihres Verhaltens und ihrer Eigenschaften sicher von eben so großer Bedeutung für die Kenntniß der organischen Materien überhaupt werden, wie das Salicin und Phloridzin.

Der wässerige oder weingeistige Auszug von Pflanzenstoffen, wenn er bei Zutritt der Luft abgedampft wird, färbt sich gewöhnlich durch Sauerstoffaufnahme dunkler. Die bis zur Consistenz von Honig eingedampften Auszüge oder Abkochungen sind braun oder schwarz und heißen im Allgemeinen *Extracte*. Man unterscheidet *wässerige* oder *weingeistige Extracte*. Die letzteren enthalten in den meisten Fällen alle medicinisch wirksamen Bestandtheile des Pflanzentheils. Beim Wiederauflösen der meisten Extracte in Wasser oder Alkohol bleiben meistens braun- oder schwarzgefärbte Materien zurück, welche durch die Einwirkung der Luft auf den Auszug in Folge der Veränderung eines aufgelösten Stoffes entstanden sind. Man bezeichnet alle diese Zersetzungsprodukte, von denen kein einziger untersucht ist, mit oxidirtem Extractivstoff. Viele dieser unlöslichen Materien bestehen in wässerigen Extracten aus gefährtem Albumia oder Pflanzenleim; andere sind stickstofffrei und entstehen in gerb- oder gallussäurehaltigen Auszügen in Folge der Einwirkung der Luft. Ein Pflanzenextract stellt ein Gemenge der verschiedenartigsten Stoffe dar; Gummi, Schleim, häufig Zucker und viele Salze sind selten fehlende Bestandtheile der wässerigen Extracte; Zucker, harzähnliche und fette Materien finden sich hauptsächlich in weingeistigen Extracten.

Unter dem Namen *Bitterstoff* (*Principium amarum*) verstand man früher einen hypothetisch angenommenen eigenthümlichen Stoff, welchem organische Verbindungen ihren bittern Geschmack verdanken sollten. Man erkannte aber bald, daß den verschiedenartigsten Produkten dieser bittere Geschmack zukomme. So schmecken manche Säuren, brenzliche und ätherische Oele, Harze, Farbstoffe bitter, ferner die meisten der später abzuhandelnden stickstoffhaltigen organischen Salzbasen. Man beschränkte diese Benennung später auf solche natürlich vorkommende organische Verbindungen, welche den allgemeinen Charakter des sogenannten Extractivstoffs besitzen, benannte diese bittern Substanzen im Allgemeinen mit dem Namen *bitteren Extractivstoff* (*Principium extractivum amarum*) und theilte ihn ein in *milde bittern*, *scharfen bittern*, und *narkotisch bittern Extractivstoff*.

In dem Folgenden werden die reinen indifferenten stickstofffreien organischen Verbindungen, die man bis jetzt im reinen Zustande kennt, näher beschrieben und denselben die noch weniger untersuchten sichtlich angereicht.



**Gentianin, Enzianbitter.** — Von Henry und Caventou gleichzeitig 1822 entdeckt. In dem rothen Enzian (*Gentiana lutea*) und wahrscheinlich allen bitteren Enzianarten enthalten. — Man erhält das Gentianin durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit Aether. Dieser wird zum groszen Theil abdestillirt, den Rest läst man freiwillig verdunsten. Die zurückbleibende Masse wird mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. so lange macerirt, als dieser sich dadurch färbt. Beim Verdampfen kristallisirt Gentianin, welches nochmals in schwächerem Spiritus gelöst, filtrirt und zur Trockne verdampft wird; der Rückstand wird mit etwas gebrannt Magnesia und Wasser gekocht, letzteres verdampft und die Masse mit Aether ausgezogen, woraus nun vollkommen reines Gentianin kristallisirt.

**Eigenschaften:** Es kristallisirt in goldgelben Nadeln von sehr bitterem Geschmack, aber keinem Geruch; es läst sich sublimiren, ist schwerlöslich in kaltem, löslicher in warmem Wasser und leichtlöslich in Aether, Alkohol und Essigsäure. Auf Pflanzenfarben ist es ohne Reaction; von alkalischen Flüssigkeiten wird es mit dunkelgelber Farbe etwas leichter als von Wasser gelöst. Das reine Gentianin schmeckt nicht bitter, fällt Eisenoxid- und Kupferoxidsalze, treibt aus kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure aus und bildet damit kristallisirbare, goldgelbe Verbindungen. (*H. Trommsdorff.*) Von Bleiessig wird seine wässerige Lösung gefällt, nicht aber von Bleizucker oder Quecksilberchlorid. — Wird bis jetzt kaum als Arzneimittel gebraucht.

**Menyanthin.** — Durch Fälen des weingeistigen Auszugs des Extracts von *Menyanthes trifoliata* mit Bleiessig, Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen u. s. w. erhielt Brandes eine fast weisse, durchsichtige, pulverisirbare, bittere Masse. — Bildet ein gelbbraunes, nicht pulverisirbares bitteres Extract. (*Trommsdorff.*)

**Centaurin, Tausendguldenkraut-Bitter;** aus *Erythraea Centaurium*. — Nur als dunkelbraunes Extract bekannt.

**Absinthiin, Wermuthbitter** (von *Artemisia Absinthium*). — Durch Behandeln des wässrigen Extracts der getrockneten, blühenden Spitzen des Wermuths mit Alkohol, Verdampfen und Anrühren mit Wasser, wodurch ein Theil Wermuthbitter rein abgeschieden, ein anderer aber nebst Zucker u. s. w. aufgelöst wird, zu erhalten. Das gelöste Wermuthbitter gewinnt man durch Verdampfen, Lösen in Alkohol, Fällung des Zuckers u. s. w. mit Aether, und wiederholtes Abscheiden aus der alkoholischen Auflösung mit Wasser. Ganz rein wird es durch Fällung der alkoholischen Auflösung mit Bleizucker, Vermischen mit Wasser, Verdampfen des Alkohols im Wasserbade, Zersetzen des klaren Filtrats mit Schwefelwasserstoff, und Verdampfen der heiss filtrirten Flüssigkeit erhalten. — Farblose, theilweise kristallinische, äusserst bittere, leicht in Alkohol, auch in Aether und Alkalien lösliche Masse. Aus der letzteren Auflösung wird sie durch kohlen-saures Alkali, aus der Auflösung in Essigsäure durch Wasser gefällt. Sie färbt sich mit Schwefelsäure zuerst dunkelgelb, dann purpurroth, und läst sich durch doppelte Zersetzung mit Metalloxiden verbinden. (*Mein.*)

**Tanacetin, Rheinfarrnbitter** (aus *Tanacetum vulgare*). — Auf ähnliche Weise zu erhalten. — Feste, gelbe, geruchlose, sehr bittere, in Wasser und Weingeist lösliche Masse. Die Lösung wird durch Eisenoxidsalze braun, durch essigsäures Bleioxid hellgelb, durch Quecksilberoxidulsalze weislich gefällt. (*Frommherz.*)

Der hierher gehörige bittere Stoff der *Centaurea benedicta* verhält sich ähnlich; wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. (*Morin.*)

**Santonin, Wurmsaamenbitter.** — Es wurde gleichzeitig von Kahler und Atms entdeckt, näher von Trommsdorff d. J. untersucht.



Es findet sich in den Blumenspitzen mehrerer *Artemisia*-Arten, in dem Wurmsaamen (*Semen Cynae*), einem Gemenge von Blüten, Blütenknospen und unreifem Saamen derselben Pflanzen. — Man erhält das Santonin durch Ausziehen in der Digestionswärme einer Mischung von 4 Th. Wurmsaamen und  $1\frac{1}{2}$  Th. trocknen Kalkhydrats mit 20 Th. Weingeist von 0,90 spec. Gew.; dieser wird bis auf 12 Th. abdestillirt, filtrirt; die Lösung enthält Santonin und eine harzige braune Substanz in Verbindung mit Kalk. Man übersättigt mit Essigsäure und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich Santonin mit etwas Harz gemengt ab; beim Verdampfen erhält man noch mehr unreines Santonin; es wird mit wenig Alkohol gewaschen, um das Harz zu entfernen, dann in 8—10 Th. 80procentigem Alkohol gelöst, mit Thierkohle digerirt und kochend filtrirt. Beim Erkalten kristallisirt das Santonin in weissen, plattgedrückten, sechsseitigen Säulen oder federartigen Kristallgruppen, die vor dem Lichte geschützt werden müssen.

Es ist geschmack- und geruchlos, die weingeistige Lösung schmeckt rein bitter; sein spec. Gew. ist = 1,247; es schmilzt bei 168° zu einer farblosen, beim Erkalten kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit; läßt sich unzersetzt sublimiren; bedarf 5000 Th. kalten und 250 Th. kochenden Wassers, 43 Th. kalten und nur 2,7 Th. kochenden absoluten Alkohols zu seiner Lösung; es löst sich in 73 Th. kaltem und 42 Th. kochendem Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung und es kann daraus durch Wasser unverändert abgetrennt werden; bei längerem Stehen färbt sich die Lösung roth und zuletzt scheidet sich eine harzige braunrothe Materie ab; dieselbe Veränderung bewirkt verdünnte Schwefelsäure beim Kochen. Auch in rauchender Salpetersäure ist es löslich und durch Wasser unverändert abscheidbar; lange mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird es zerlegt, indem Kleesäure gebildet wird. Chlor wirkt in der Kälte nicht darauf ein; beim Schmelzen in Chlorgas bildet sich eine braune, feste, in Alkohol und Alkalien leichtlösliche Substanz. Iod bewirkt eine ähnliche Veränderung. In der Kälte äufsert Kalilauge keine Wirkung; wird es aber lange damit gekocht, so löst es sich darin; bei einer gewissen Concentration trübt sich die Flüssigkeit, es scheiden sich gelbe ölarartige Tropfen ab, die beim Erkalten eine weisse, unkristallinische, in Wasser und Alkohol leichtlösliche Masse darstellen. Wird diese Lösung in Wasser mit Säure gesättigt, so fällt unverändertes Santonin heraus. Mit kohlenaurer Kalilösung zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen, erhält man neutrales Santoninkali, was in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und beim Erhitzen roth wird, etwas alkalisch, salzig, bitterlich schmeckt und rothes Lackmus bläut. Wird die wässrige Lösung gekocht, so zersetzt sich die Verbindung und es scheidet sich Santonin kristallinisch ab. Die Natriumverbindung ist kristallinisch und besteht aus stark seidenglänzenden, strahlig gruppirten Nadeln. Mit Ammoniak scheidet es keine bestimmte Verbindung zu bilden. Santoninkalk bereitet man durch Kochen von Santonin und Aetzkalk mit wässrigem Weingeist bis zum Verschwinden der anfangs entstehenden Färbung, Verdampfen zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Wasser, Ausfällen des überschüssigen Kalkes durch Hineinleiten von Kohlensäure und Verdampfen der klaren Flüssigkeit zur Kristallisation, wo Santoninkalk in seidenglänzenden Nadeln anschießt. Ganz ähnlich verhält sich Santoninbaryt. Eine concentrirte Lösung von Santoninkali wird durch schwefelsaures Zinkoxid in weissen, in Wasser löslichen Flocken



gefällt; essigsäures Bleioxid wird weifs gefällt, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in Weingeist und in weissen Nadeln krystallisirend. Eisenoxidsalze werden weifs, Eisenoxidsalze isabellgelb niedergeschlagen. Quecksilberoxidsalze werden nicht gefällt, die Oxidsalze und Silberoxidsalze bilden weisse Niederschläge mit Santonickali. Alle diese Verbindungen werden durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt; wenn die Basis unlöslich ist, so scheidet sie sich ab und beim Erkalten krystallisirt reines Santonin.

Wie erwähnt wird das Santonin durch den Einfluss des Lichtes gelb, sowohl in krystallisirtem Zustande, wie in seinen Lösungen. Es zerspringt dabei die Krystalle mit Heftigkeit. Durch Lösen in Alkalien und Fällung mit Säuren wird es wieder weifs und unverändert erhalten. Es enthält 73,63 Kohlenstoff, 7,21 Wasserstoff, 19,16 Sauerstoff. Diesem entspricht die Formel  $C_8 H_6 O$ ; aber seine Sättigungscapacität ist so gering, dafs sein Atomgewicht durch 12mal so grosse Atomzahlen ausgedrückt werden muss. (Ettling.)

*Populin*, von *Braconnot* in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* gefunden. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Salicins aus Pappel-Rinde oder -Blättern enthalten. Man versetzt diese mit kohlen-säurem Kali; es fällt ein weisses Pulver heraus, welches man in heissem Wasser löst, beim Erkalten krystallisirt Populin heraus. — Weisse zarte Nadeln, von reizend süfsem, dem Süfsholz ähnlichen Geschmack, in 70 Th. kochendem, in 1000 Th. kaltem Wasser, in Alkohol leicht löslich. Aus der Auflösung in Säuren wird es durch Wasser wieder gefällt; von Schwefelsäure wird es roth gefärbt (*Braconnot*). Die Krystalle enthalten 5,43 pCt. Wasser (*de Koninck*).

*Eichenrindebitter*. — Die Rinde von *Quercus Robur* enthält nach *Gerber* eine dem Salicin ähnliche, in Wasser und Weingeist lösliche, in Aether unlösliche, bittere, krystallinische Materie. Die Lösung wird durch Blei-, Silber-, Zinn- und Quecksilberoxidsalze gefällt.

*Liriodendrin, Tulpenbaumbitter*. Von *Emmet* aus der Wurzelrinde des Liriodendrons (*Liriodendron tulipifera*) dargestellt. Man erschöpft die Rinde mit Alkohol und verdampft bis auf  $\frac{1}{2}$ , wo sich unreines Liriodendrin abscheidet; bei fernerm Verdampfen und Zusatz von etwas Ammoniak erhält man den Rest. Die unreine Substanz wird, zur Entfernung von Harz und Farbstoff, mit verdünnter Kalilauge gewaschen, der Rückstand bei 30° in Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel warmem Wasser versetzt, bis die olivengrüne Farbe sich in eine weifsliche milchige verwandelt hat; beim Erkalten krystallisirt das Liriodendrin heraus. Es bildet farblosdurchsichtige, der Boraxsäure ähnliche Schuppen oder sternförmig gruppirte Nadeln von balsamisch bitterem Geschmack. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 83° C., sublimirt theilweise unverändert und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. Von wässrigen Alkalien und verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst, von concentrirter Salpetersäure nicht zersetzt, wohl aber von Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure, welche letztere es in ein braunes, geschmackloses Harz verwandelt. Von Iod wird es gelb gefärbt.

*Picrolichenin, Flechtenbitter*. — Von *Atms* 1831 aus der *Variolaria amara* Ach. dargestellt. — Die gepulverte Flechte wird mit rectificirtem Weingeist ausgezogen und der Weingeist bis zur schwachen Syrupconsistenz des Rückstandes abdestillirt, wo nach einiger Zeit das Picrolichenin herauskrystallisirt, welches man durch Waschen mit einer verdünnten Auflösung von kohlen-säurem Kali und Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. — Bildet farblosdurchsichtige, an der Luft unveränderliche, stumpfe vierseitige Doppelpyramiden mit



rhombischer Basis, ist geruchlos, schmeckt äußerst bitter, von 1,176 spec. Gew. Es schmilzt etwas über 100° und erstarrt wieder beim Erkalten; löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heissem, beim Erkalten der Auflösung kristallisirt nichts heraus. Leichtlöslich in Weingeist, Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff und beim Erwärmen auch in fetten Oelen. Die weingeistige Auflösung reagirt sauer und wird durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt; ebenso verhält sich die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure. Von Salpeter-, Salz- und Phosphorsäure wird es nicht zersetzt. Eine Auflösung von kohlensaurem Kali nimmt nur wenig davon auf; wässriges Chlor färbt es gelb, ohne es zu lösen. Uebergießt man Picrolichenin mit Ammoniak in einem verschließbaren Gefäß, so wird es harzartig klebrig, löst sich dann zu einer anfangs farblosen, bald röthlich- dann safrangelben Flüssigkeit auf, die sich bald trübt und nach einiger Zeit gelbe, stark glänzende, büschelförmig gruppirte platte Nadeln absetzt, die an trockener Luft verwittern. Die Flüssigkeit behält hierbei ihre gelbe Farbe. Die Kristalle sind geschmacklos, lösen sich leicht in Alkohol und ätzenden Alkalien, die Auflösungen schmecken nicht bitter. Beim Erhitzen entwickeln die Kristalle Ammoniak, schmelzen bei 40° zu einer intensiv kirschrothen, stark klebenden, harzähnlichen Masse, die sich gegen Lösungsmittel wie die Kristalle verhält. Bei der freiwilligen Verdunstung der ammoniakalischen Auflösung des Picrolichenin an der Luft bildet sich der rothe Körper ebenfalls, was auf eine Verwandtschaft mit Orcin und Erythrin hindeutet. Kalilauge löst das Picrolichenin mit anfangs weinrother, später braunroth werdender Farbe. Säuren fällen daraus eine rothbraune, noch bitter schmeckende Substanz. In höherer Temperatur liefert das Picrolichenin ammoniakfreie Produkte und verkohlt, an der Luft erhitzt verbrennt es mit heller rufsender, aufsen violetter Flamme. Die Zusammensetzung ist nicht ausgemittelt. — Soll, nach *Atms*, fieberwidrige Eigenschaften besitzen.

*Cetrarin, isländisches Flechten- oder Moos-Bitter.* —

Aus der *Cetraria islandica* Ach. (*Lichen islandicus*) und *Sticta pulmonacea* (Weppen) von *Berzelius* zuerst dargestellt, später von *Rigatelli* und *Herberger* untersucht. — Das Moos wird kochend mit absolutem Alkohol erschöpft; beim Abdestilliren des letzteren setzt sich Cetrarin in Körnern ab, ebenso beim freiwilligen Verdampfen der Mutterlauge. Nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser, Aether oder Alkohol von 0,83 spec. Gew., und Umkristallisiren aus absolutem Alkohol ist es rein. (*Herberger*.) Oder man zieht das Moos zuerst mit 6 Th. kochendem Weingeist von 0,90 spec. Gew., dann den gepressten Rückstand mit 2 Th. kaltem Wasser aus und versetzt die gemischten Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure, wo sich das Cetrarin absetzt, welches durch Umkristallisiren aus Weingeist, dem man nach der Auflösung Schwefelsäure und kochendes Wasser zusetzt, gereinigt wird. 1 Pfund Moos giebt 2½ Drachme Cetrarin. (*Rigatelli*.) Die verdünnte Kalilauge, womit man isländisches Moos zur Entfernung der Bitterkeit behandelt hat, enthält Cetrarin, welches daraus durch Fällen mit Schwefelsäure erhalten werden kann.

Das Cetrarin bildet ein feines weißes, aus nichtkristallinischen Körnern bestehendes, abfärbendes Pulver; geruchlos, schmeckt unangenehm, anhaltend bitter; wenig löslich in



Wasser, leichter in wasserfreiem Alkohol und Aether (100 Th. kochender Alkohol lösen 1,7 Th. und Aether fast 1 Th. auf), etwas löslich in Terpentinöl, unlöslich in fetten Oelen. Die Auflösungen verändern Pflanzenfarben nicht, schäumen beim Schütteln, die wässerige Lösung färbt sich durch Kochen braun; Säuren, namentlich Mineralsäuren, schlagen das Cetrarin aus seiner Auflösung in Wasser oder Alkohol gallertartig nieder. Es schmilzt nicht, zersetzt sich bei 200° vollständig, unter Rücklassung von Kohle und ohne Bildung von ammoniakhaltigen Produkten. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe gelöst, Wasser bringt darin einen in Säuren unlöslichen, in Alkalien löslichen braunen Niederschlag hervor. Salpetersäure zersetzt das Cetrarin unter Bildung von Kleesäure und eines gelben Harzes. Concentrirte kalte oder verdünnte kochende Salzsäure färben es dunkelblau. Die sich hierbei auflösende geringe Menge von Cetrarin fällt beim Kochen als dunkelblaues, nach dem Trocknen hellblaues Pulver nieder, das durch längeres Kochen mit Wasser braun wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird dieser blaue Körper mit blutrother Farbe gelöst und durch Wasser anfangs blau, später braun daraus gefällt. Farblose Salpetersäure verhält sich ähnlich, nach längerer Einwirkung entsteht Kleesäure und eine harzartige Materie. Aus der Auflösung des blauen Körpers in Zinnsalz wird durch Alkalien ein blauer Lack gefällt.

In salzsaurem Gas schmilzt das Cetrarin, beim Erwärmen, unter Aufblähen und Schwarzwerden, während sich eine orangerothe ölarartige Flüssigkeit und ein rothes Sublimat bilden.

Die Auflösungen des Cetrarins in ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien färben sich im concentrirten Zustande zuerst gelb, dann braun; Säuren schlagen daraus branne Flocken nieder. Uebersättigt man eine Auflösung von Cetrarin in verdünnter Kalilauge schwach mit Essigsäure, so fallen gallertartige Flocken nieder, welche Kali enthalten, beim Trocknen sich bräunen und sich nur wenig in Alkohol und Wasser lösen. Durch Metallsalze werden aus der alkoholischen Lösung Verbindungen des Cetrarins mit Metalloxid mit eigenthümlichen Farben niedergeschlagen. Die Silberoxidverbindung enthält 10,35 — 10,47 pCt. Silberoxid. (*Herberger.*) — Das Cetrarin soll in Italien gegen Fieber angewendet werden.

*Ilicin, Stechapmenbitter.* — Durch Fällung der Abkochung der Blätter von *Ilex aquifolium* mit Bleiessig, Verdampfen des Filtrats und Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhält man nach dem freiwilligen Verdunsten braungelbe, durchscheinende, bitter schmeckende Kristalle, welche sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether lösen. Die Lösung wird durch Metalloxidsalze nicht gefällt. (*Delechamps.*) Wurde als wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber und Wassersucht empfohlen.

*Lilac- oder Syringa-Bitter.* — Die unreifen Kapseln und dünnen Zweige des spanischen Flieders enthalten einen in heißem Wasser leicht löslichen, durch Eisenvitriol und Bleiessig fällbaren Bitterstoff. (*Braconnot, Petros und Robinet.*) — Wurde als Fiebermittel empfohlen.

*Scordiumbitter.* — Der Lachenknoblauch (*Teucrium Scordium*) liefert bei ähnlicher Behandlung wie der Bitterklee, zur Gewinnung des Menyanthins, eine gelbe, durchsichtige, als Pulver weisse Masse, von aromatischem stark bitteren Geschmack. Leicht schmelzbar in der Wärme, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Weingeist, weniger in Aether, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salpetersäure und in Alkalien. Wird von concentrirter Schwefelsäure rothbraun gefärbt. (*Winkler.*)

*Daphnin, Seidelbastbitter.* — Von *Vauquelin* entdeckt, von *C. G. Gmelin* und *Bär* genauer untersucht. Findet sich, neben scharfem Harz, in der Rinde mehrerer Seidelbastarten (*Daphne Mezereum, D. alpina* u. a.)



und wird daraus durch Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Verdampfen des Auszugs, Behandeln des Extracts mit Wasser, Fälln mit Bleiessig u. s. w., wie Menyanthin erhalten. — Bildet farblosdurchsichtige, büschelförmig vereinigte Kristalle, von mäfsig bitterem, etwas herbem Geschmack; wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether; Alkalien färben es gelb; Metalloxydsalze fällen die wässerige Lösung nicht; von Salpetersäure wird es in Kallesäure zersetzt.

*Hesperidin, Pomeranzenbitter.* — Von *Lebreton* 1828 entdeckt. Findet sich im weifsen schwammigen Theil der Pomeranzen und Citronen, auch im Fruchtknoten der Blüthe. Der schwammige Theil der unreifen oder reifen Pomeranzen wird von der äufseren Haut und dem inneren Mark befreit, mit warmem Wasser ausgezogen, der erhitze und filtrirte Auszug mit Kalkwasser gesättigt, zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand hierauf mit Alkohol ausgezogen und das Filtrat verdampft. Man behandelt dann den Rückstand mit dem 20fachen Gewicht destillirtem Wasser oder Essig kalt und überläfst das Gemische 8 Tage der Ruhe, wo Hesperidin niederfällt, das durch Umkristallisiren aus Weingeist gereinigt wird. — Es bildet weifse seidenglänzende, büschelförmig oder in Warzen vereinigte Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt in gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse, die beim Reiben elektrisch wird; in stärkerer Hitze wird es zerstört, liefert hierbei kein Ammoniak, und verbrennt mit Flamme unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Salpetersäure färbt es gelb, ebenso Schwefelsäure, dann roth, Salzsäure grüngelb; es ist unlöslich in kaltem, löslich in 60 Th. heifsem Wasser, leichtlöslich in heifsem Weingeist, unlöslich in Aether. Die Auflösung in Essigsäure wird durch Wasser nicht gefällt. Schwefelsaures Eisenoxid fällt die Lösung rothbraun. In Alkalien ist es leichtlöslich. Es ist nicht weiter untersucht. — (Ueber eine etwas abweichende, kristallinische Substanz in den grünen bitteren Pomeranzen vergl. *Widmann* in *Buchner's* Repert. Bd. XXXII. S. 207. und *Mag. f. Pharm.* Bd. XXX. S. 303.)

*Lapathin.* Mit diesem Namen bezeichnet *Herberger* eine Materie, die er bei der Analyse der Grindwurzel (*Rumex obtusifolius*) erhielt. Sie ist hart, firnifsartig, schmeckt bitter, färbt den Speichel gelb, in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether und flüchtigen Oelen löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Alkalien braun und wird durch Säuren nicht wieder gelb. Ist nicht weiter untersucht.

*Cornin.* — In der als Fiebermittel empfohlenen Wurzelrinde von *Cornus florida* glaubte *Carpenter* eine Pflanzenbase aufgefunden zu haben. *Geiger* fand später, daß sie neben einem kristallisirbaren Harze einen Bitterstoff enthalte, von sauren Eigenschaften, in Wasser und Alkohol löslich, mit Bleiessig und salpetersaurem Silberoxid Niederschläge bildend.

*Wallnußbitter.* Aus den grünen Schalen der Wallnüsse (von *Juglans regia*) durch Auspressen zu erhalten. — Der frische Saft der Wallnußschalen ist fast wasserhell, schmeckt scharf und bitter, wird an der Luft schnell braun, verliert seinen scharfen Geschmack. Bei längerer Einwirkung der Luft bilden sich bald dunkelbraune, geschmacklose, in Wasser und Weingeist unlösliche Flocken, und in dem Maafse, als sich diese bilden, verliert der Saft seine Bitterkeit. Der frische Saft grünt Eisenoxydsalze (der braungewordene fällt, in Kalilauge gelöst, Eisenvitriol unter Entfärbung der Flüssigkeit; *Buchner*), fällt Silbersolution, der Niederschlag wird schnell schwarz und enthält reducirtes Silber. — Das Extract der Wallnüsse ist unreines Wallnußbitter und wird als Arzneimittel gebraucht. — Der Saft dient auch zum Schwarzfärben der Haare.

*Elaterin, Eselskürbisbitter.* — Von *Morrier* aus der Eselsgurke (*Momordica Elaterium*) dargestellt. Der eingedickte Saft der Früchte wird zuerst mit Wasser behandelt, der Rückstand mit Alkohol von 0,825 spec. Gew. erschöpft und der Auszug zur Syrupdicke verdampft, wo Elaterin herauskristallisirt. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Aetzkali fällt noch mehr nieder; man wäscht alles mit Aether. Oder man gießt die sehr



concentrirte geistige Lösung in Wasser, wo Elaterin herausfällt. — Zarte weiße, seidenglänzende Kriställchen, die unter dem Mikroskope als gestreifte rhombische Säulen erscheinen, von äußerst bitterem, etwas styptischem Geschmack. Wirkt in der geringsten Dose, zu  $\frac{1}{12}$  —  $\frac{1}{16}$  Gran, heftig brechenenerregend und purgirend. Es ist unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in 5 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Alkohol, in Aether und fetten Oelen. Schmilzt etwas über 100° und verflüchtigt sich in etwas höherer Temperatur in weissen, stechend riechenden Nebeln. Es ist ungewiss ob das Elaterin Stickstoff enthält. Starke Säuren zerstören es, concentrirte Salpetersäure bildet damit eine gelbe, gummiartige Masse; concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkler blutrother Farbe auf. — Verdient näher untersucht zu werden.

*Colocynthin, Coloquinthenbitter.* — In den Coloquinthen (*Cucumis Colocynthis*) enthalten. — Das von den Kernen befreite zerschnittene Mark wird mit kaltem Wasser ausgezogen; aus dem verdampften Auszug scheidet sich Colocynthin in ölärtigen, beim Erkalten fest werdenden Tropfen ab. (*Vauquelin.*) Oder man zieht das wässerige Extract mit Alkohol aus, verdampft das Filtrat und behandelt den Rückstand mit wenig Wasser, wo Colocynthin zurückbleibt. (*Braconnot.*) — Braun- oder blaugelbe, durchscheinende spröde Masse, von muschligem Bruch; schmeckt äußerst bitter, wirkt drastisch, purgirend. Löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Chlor fällt die wässerige Lösung; Säuren und zerfließliche Salze bringen einen schmierigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag hervor. Die Auflösung des Colocynthins wird durch mehrere Metalloxydsalze, aber nicht durch Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser gefällt.

*Bryonin.* — In der Wurzel von *Bryonia alba* und *diviaca*. Der aufgekochte und filtrirte Saft der Wurzel wird mit Bleiessig gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das verdampfte Filtrat mit Alkohol ausgezogen. (*Brandes.*) Oder der durch Absetzenlassen von der Stärke befreite Saft wird nach dem Aufkochen filtrirt, verdampft, der Rückstand mit Alkohol digerirt, die Auflösung wieder verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches das Bryonin aufnimmt, das man durch Verdampfen daraus gewinnt. (*Dulong.*) — Röthlich braune, im reinsten Zustande gelblich weiße Masse, schmeckt anfangs süßlich, dann etwas stechend, äußerst bitter; löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether; wird von Chlor nicht zersetzt, von Schwefelsäure mit blauer, hernach grüner Farbe gelöst; entwickelt beim Erhitzen Ammoniak. Von Alkalien wird es nicht verändert, die wässerige Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxid weiß, durch Chlorgold gelb, durch salpetersaures Quecksilberoxidul und Bleiessig weiß, durch Gallustinctur grauweiß gefällt. — Wirkt drastisch purgirend, giftig.

*Mudarín* nennt *Duncan* den stark brechenenerregenden Stoff der Wurzelrinde von *Calotropis Mudarii*. Man erhält es beim Verdampfen der wässerigen Lösung des alkoholischen Extracts der Wurzelrinde als braune, durchsichtige, extractähnliche Masse. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen unlöslich. Die wässerige Auflösung wird bei 35° gallertartig, bei höherer Temperatur coagulirt sie, indem sich eine pechartige Masse abscheidet, die sich beim Erkalten erst nach einigen Tagen wieder löst.

*Scillitin, Meerzwiebelbitter.* — Aus dem eingedickten Saft der Meerzwiebeln (von *Scilla maritima*) durch Behandeln mit Weingeist, Abdampfen, Wiederlösen in Wasser, Versetzen der Lösung mit Bleizucker, Fällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen zu erhalten. Farblose, zerreibliche Masse, von ekelhaft bitterem, dann süßlichem Geschmack. Wird an der Luft feucht, leichtlöslich in Wasser (nach *Tilloy* schwerlöslich), löslich in Weingeist, unlöslich in Aether; wird durch essigsäures Bleioxid nicht gefällt. Wirkt brechenenerregend, purgirend, im reinsten Zustande giftig (*Tilloy*).

*Narcitin.* In allen Theilen der Wiesennarcisse (*Narcissus Pseudo-*



*Narcissus*), sowie in anderen Narzissen enthalten. — Weiss, durchscheinend, von schwachem Geruch und Geschmack, zerflüsslich, löslich in Wasser, Alkohol und Säuren. Die getrocknete Zwiebel soll 37 pCt., die Blüten 25 pCt. enthalten. Wirkt brechenerregend. (*Jourdain*.)

*Cytisin*. — Bei ähnlicher Behandlung des weingeistigen Extracts der Früchte des Bohnenbaums (*Cytisus Laburnum*) erhält man eine gelbgrüne, bittere Masse, deren Auflösung durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxid gefällt wird. Bewirkt Schwindel und Erbrechen. (*Chevallier* und *Lassaigue*.) — Ist nach *Peschier* nichts anderes als die folgende Substanz.

*Cathartin*, *Sennesblätterbitter*. In den Sennesblättern (von *Cassia lanceolata* und *Senna* u. s. w.) nach *Lassaigue* und *Feneulle*, sowie in *Cytisus alpinus*, *Anagyris foetida* und *Coronilla varia* nach *Peschier* und *Jaquemin* enthalten. — Wird ähnlich wie Scillitin dargestellt. — Gelbbraune, nicht kristallisirbare, durchsichtige Masse, von bitterem, ekelhaftem Geschmack, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Alkalien gebräunt, von Bleiessig und Gallustinctur hellgelb gefällt; liefert beim Erhitzen stickstofffreie Produkte.

Dem Cathartin ähnlich ist nach *Gerber* die bittere, brechen- und purgirenerregende Substanz der Rinde von *Rhamnus frangula*.

*Antiarin*. — Formel  $C_{14}H_{20}O_5$ . (*Mulder*.) — Macht das wirksame Princip des *Upas Antiar* aus, worunter man das Gummiharz von *Antiaris toxicaria*, einem auf Borneo, Sumatra und Java wachsenden Baume, versteht. Das *Upas Antiar* enthält, nach *Mulder's* Analyse, in 100 Theilen: Pflanzeneiweiss 16,14, Gummi 12,34, Harz 20,93, Myricin 7,02, Antiarin 3,56, Zucker 6,31 und Extractivstoff 33,70. — Man erhält das Antiarin daraus durch Ausziehen mit Alkohol, Behandeln des alkoholischen Extracts mit Wasser und Verdampfen bis zum Syrup, wo es in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen ausschiesst, die durch einmaliges Umkristallisiren rein werden. — Das Antiarin ist geruchlos, schwerer als Wasser, löslich in 251 Th. Wasser, 70 Th. Alkohol und 2792 Th. Aether von 22,5° in 27,4 Th. Wasser von 100°. Es ist unveränderlich an der Luft, löslich in verdünnten Säuren; concentrirte Schwefelsäure färbt es bei gewöhnlicher Temperatur braun; Salpeter- und Salzsäure lösen es scheinbar ohne Zersetzung auf, ebenso Ammoniak und Aetzkali. Die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch; bei 220,6° schmilzt es zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit, nach dem Erkalten bleibt eine glasartige Masse. Bei 240°,5 wird es braun, sublimirt nicht und stößt saure Dämpfe aus. Das kristallisirte Antiarin enthält 13,44 pCt. Wasser, was auf 1 At. Antiarin 2 At. Wasser beträgt. Das Antiarin bringt in allen Fällen, schon auf die Wunde eines Thiers gebracht, den Tod hervor, welchem Erbrechen, Convulsionen und Diarrhöen vorangehen. Die tödtliche Wirkung wird durch Beimischung von löslichen Substanzen, Zucker u. s. w., beschleunigt.

*Zanthopierin*. — Von *Chevallier* und *Pelletan* in der Rinde von *Zanthoxylum Clava Herculis* (*Z. caribaeum* Lam.) entdeckt. — Man erhält es, indem die Rinde mit Alkohol ausgezogen, der Auszug verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser, dann mit Aether behandelt wird. Das in beiden Flüssigkeiten Unlösliche wird in Alkohol gelöst; beim freiwilligen Verdampfen schießt das Zanthopierin in Kristallen an. — Grünlichgelbe, seidenglänzende, verworrene Nadeln, die äußerst bitter und zusammenziehend schmecken, die Absonderung des Speichels vermehren, geruchlos und luftbeständig sind. Reagirt weder sauer noch alkalisch, sublimirt beim Erhitzen theilweise, leichtlöslich in Alkohol, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Aether; wird durch Chlor erst nach längerer Einwirkung zersetzt, leichter durch unterchlorigsaures Natron. Schwefelsäure färbt es braun, die Farbe verschwindet aber wieder beim Neutralisiren der Säure; durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zersetzt; Salpetersäure färbt es röthlich, Salzsäure verändert es nicht. Die Auflösung wird durch die meisten Salze nicht gefällt, oder wenigstens nur in-



sofern als sich Zanthopiecin flockig abscheidet, wenn die Auflösungen concentrirt sind; nur Goldchlorid bewirkt einen orangefarbenen, in Wasser und Ammoniak unlöslichen, aber in Weingeist löslichen Niederschlag; aus der weingeistigen Auflösung wird durch Zinnauflösung Goldpurpur gefällt. — Bis jetzt wurden noch keine Versuche über die medicinische Wirkung des Zanthopiecin angestellt, aber auf den Antillen benutzt man die Rinde von *Zanthoxylum Clava Herculis* als Arzneimittel.

### Picrotoxin.

*Synonyme*: Kokkelkernbitter, Kokkulin, Menispermin.

*Boullay* entdeckte dasselbe 1812; später glaubte er, es sey eine organische Base, was von *Casaseca* widerlegt wurde. Es findet sich in den Kokkelskörnern (von *Menispermum Cocculus*).

§. 202. *Darstellung*. Man zieht die entschälten Kokkelskörner mit Weingeist aus und destillirt den Weingeist vom Auszug in gelinder Wärme ab; das Picrotoxin findet sich unter einer Schichte fettem Oel kristallisirt. Das Oel entfernt man, preßt das Picrotoxin noch zwischen Fließpapier, um es von Oel zu befreien, löst es in Weingeist, filtrirt durch Thierkohle und verdampft in gelinder Wärme. (*Merck.*) — *Wittstock* preßt die entschälten Kokkelskörner vorher aus, zieht den Rückstand 3mal mit Alkohol von 0,835 spec. Gew. aus, destillirt den Weingeist ab, löst den Rückstand in Wasser, nimmt das Oel ab, filtrirt und kristallisirt das Picrotoxin durch gelindes Verdampfen der Flüssigkeit. *Pelletier* und *Couerbe* behandeln den Rückstand des weingeistigen Auszugs der Kerne mit kochendem Wasser und versetzen die abgegoßene Flüssigkeit mit etwas Säure; beim Erkalten kristallisirt das Picrotoxin heraus. — *Boullay* kocht die entschälten Kokkelskörner mit Wasser aus, verdampft den Auszug zur Honigdicke, versetzt ihn mit Magnesia oder Baryt (vortheilhafter wohl Kalk), verdampft zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit Alkohol und verdampft; oder er zieht das wässrige Extract mit Weingeist heiß aus, läßt den Auszug einige Tage ablagern, wo sich fettes Oel abscheidet, verdampft, behandelt den Rückstand mit Magnesia u. s. w. wie vorher. Zur Reinigung wird das Picrotoxin noch mit Thierkohle behandelt; auch kann das Extract vorher durch Bleiessig und Schwefelwasserstoff entfärbt und die stark verdampfte weingeistige Lösung mit kohlen-saurem Kali zerlegt werden, wo nach einiger Zeit das Picrotoxin kristallisirt. — Nach *Meissner* erhält man schon durch bloßes Verdampfen der Abkochung von Kokkelskörnern Kristalle von Picrotoxin.

§. 203. *Eigenschaften*. Weiß, durchsichtige, vierseitige Säulchen oder sternförmig gruppirte Nadeln; luftbeständig, geruchlos, schmeckt unerträglich bitter; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, wird in höherer Temperatur zersetzt, ohne zu schmelzen. Löst sich in 150 Th. kaltem, in 25 Th. kochendem Wasser und in 3 Th. kochendem Alkohol von 0,800 spec. Gew.; es ist auch in Aether löslich, aber nicht in fetten und flüchtigen Oelen. In Säuren, namentlich in Essigsäure, löst es sich leichter als in Wasser, ohne damit salzartige Verbindungen einzugehen; auch in Alkalien ist es leicht löslich.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Picrotoxin eine safrangelbe, nach und nach rothgelb werdende Auflösung; mit Salpetersäure entsteht Klee-säure. Mit Bleioxid geht das Picrotoxin eine lösliche, durch Kohlensäure zersetzbare Verbindung ein.



Die vorhandenen, von *Pelletier* und *Couerbe*, *Oppermann* und zuletzt von *Regnault* angestellten Analysen des Picrotoxins weichen etwas von einander ab, so daß über seine Zusammensetzung noch Zweifel herrschen. Es sind folgende:

	<i>Pell. u. Couerbe.</i>	<i>Oppermann.</i>	<i>Regnault.</i>
Kohlenstoff	60,91	61,43 — 61,53	60,21 — 60,47
Wasserstoff	6,00	6,11 — 6,22	5,83 — 5,70
Sauerstoff	33,09	32,46 — 32,25	33,96 — 33,83

*Pelletier* und *Caventou* berechneten hieraus die Formel  $C_{12} H_{14} O_5$ , *Oppermann*  $C_{10} H_{12} O_4$ .

Das Picrotoxin ist, als wirksames Princip der Korkelskörner, giftig; es bewirkt, innerlich genommen, Rausch, Schwindel, Convulsionen und selbst den Tod.

*Unterpicrotozinsäure.* — Bei Behandlung des weingeistigen Extracts der Schalen der Korkelskörner mit kochendem Wasser, sehr verdünnter Säure und Aether, erhielten *Pelletier* und *Couerbe* eine dunkelbraune Masse als Rückstand, welche sie mit obigem, unpassenden Namen bezeichnen. Sie ist löslich in Alkohol und Alkalien, wird aus der Auflösung in den letzteren durch Säuren gefällt. Die damit angestellte Analyse hat keinen Werth.

### Columbin (Columbium).

Von *Wittstock* 1830 entdeckt. — Findet sich in der *Columbowurzel* von *Menispermum palmatum*.

§. 204. *Darstellung.* Die *Columbowurzel* wird mit dem 3fachen Gewicht Alkohol von 0,835 spec. Gew. ausgezogen und der Alkohol von dem Auszug bis auf  $\frac{1}{3}$  abdestillirt, wo nach einigen Tagen unreines Columbin anschießt, welches mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und mit Thierkohle behandelt wird. Beim Verdampfen des Filtrats bleibt reines Columbin. — Oder man zieht die Wurzel mit Aether aus und überläßt den Auszug der freiwilligen Verflüchtung.

§. 205. *Eigenschaften.* Kristallisirt in farblosdurchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, oder in zarten weißen Nadeln, schmeckt sehr bitter, geruchlos, luftbeständig, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt in gelinder Hitze und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. In kaltem Wasser, Weingeist und Aether ist es wenig löslich, kochender Weingeist von 0,835 löst  $\frac{1}{40}$  —  $\frac{1}{30}$  seines Gewichts, in ätherischen Oelen ist es etwas löslich, leichter in Kalilauge, woraus es durch Säuren unverändert gefällt wird. Salpetersäure löst es ohne Zersetzung, Wasser fällt die Auflösung theilweise; Salzsäure wirkt nur unbedeutend auf Columbin; concentrirte Schwefelsäure löst es erst mit orangegelber, dann dunkelrother Farbe auf, Wasser fällt die Lösung rostfarben. In Essigsäure ist es sehr leicht löslich, die Auflösung schmeckt unerträglich bitter, beim Verdampfen kristallisirt das Columbin aus der sauren Auflösung in regelmässigen Prismen. Die Auflösungen des Columbins werden von keinem Metallsalze, auch nicht von Gallustinctur gefällt.



Nach einer Analyse von J. L. enthält das Columbin 66,36 Kohlenstoff, 6,17 Wasserstoff und 27,47 Sauerstoff.

*Anwendung.* Bis jetzt benutzt man das Columbin nicht als Heilmittel; es macht aber den wirksamen Bestandtheil der officinellen Colombowurzel aus.

*Quassiin.* Von Winkler dargestellt und von Wiggers näher untersucht. Macht den bitteren Bestandtheil des Holzes von *Quassia amara* und *excelsa* aus. — Die filtrirte Abkochung des zerkleinerten Quassienholzes wird bis auf  $\frac{3}{4}$  vom Gewicht des angewandten Holzes eingedampft, nach dem Erkalten mit Kalkhydrat versetzt, wodurch Pectin und andere Bestandtheile des Holzes ausgeschieden werden. Nach eintägiger Berührung mit dem Kalk wird das Filtrat fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 80—90procentigem Alkohol ausgezogen. Die Lösung hinterläßt nach der Verdunstung eine hellgelbe, kristallinische, an der Luft feucht werdende, bittere Masse, woraus das Quassiin durch wiederholte Behandlung mit möglichst wenig absolutem Alkohol, Vermischen der Auflösung mit viel Aether und Verdunsten des Filtrats erhalten wird. Zuletzt gießt man die ätherhaltige Lösung auf etwas Wasser und läßt freiwillig verdunsten. Man erhält sehr kleine, weiß, undurchsichtige, wenig glänzende Prismen, die luftbeständig, geruchlos, aber sehr bitter sind. Durch freiwillige Verdunstung der Auflösung des Quassiiens in absolutem Alkohol oder Aether, ohne Wasser, erhält man es als durchsichtigen Firnifs, der bei Berührung mit Wasser weiß und undurchsichtig, nicht kristallinisch wird. Beim Erhitzen schmilzt das Quassiin wie ein Harz und verliert 1,76 pCt. hygroskopisches Wasser; nach dem Erkalten bildet es eine durchsichtige, etwas gelbliche, sehr spröde Masse. In höherer Temperatur wird es dünnflüssiger, färbt sich braun, verkohlt und liefert saure, ammoniakfreie Produkte. 100 Th. Wasser von 12° lösen 0,45 Th. Quassiin auf; die Löslichkeit wird durch Salze und leichtlösliche organische Substanzen vermehrt. Die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure weiß gefällt; Iod, Chlor, Sublimat, Eisen- und Bleisalze bringen darin keinen Niederschlag hervor. In Alkohol, namentlich wasserfreiem, löst sich das Quassiin sehr leicht, weniger in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. wird es ohne Farbenveränderung aufgenommen; beim Erhitzen bildet letztere Säure damit Kleesäure. — Bei der Analyse des Quassiiens erhielt Wiggers 66,77 Kohlenstoff, 6,91 Wasserstoff und 26,32 Sauerstoff, woraus er die Formel  $C_{20}H_{25}O_6$  entwickelt, wahrscheinlich ist sie aber  $C_{20}H_{24}O_6$ , wodurch die ungerade Anzahl der Wasserstoffatome vermieden ist.

*Lupulin, Lupulit, Hopfenbitter.* — Aus dem gelben Staub der weiblichen Hopfenblumen (von *Humulus Lupulus*) durch Ausziehen mit Alkohol, Vermischen des verdampften Auszugs mit Wasser, wodurch Harz abgeschieden wird, Sättigen der wässerigen Flüssigkeit mit Kalk, zur Entfernung von Gerbsäure und Aepfelsäure, Behandeln des verdampften Filtrats mit Aether und Auflösen in Alkohol zu erhalten. — Weiß, gelblich und undurchsichtig oder röthlichgelb und durchsichtig, geruchlos, hopfenartig bitter, löslich in 5 Th. Wasser von 100°, reagirt weder sauer noch alkalisch, unveränderlich von verdünnten Säuren und Alkalien, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. (Payen, Chevallier und Pelletan.) — Der Hopfenstaub, welcher von Yves auch Lupulin genannt wurde, enthält außer diesem Bitterstoff noch ohngefähr 2 pCt. eines farblosen, in Wasser löslichen, flüchtigen aromatischen Oels, welches Schwefel zu enthalten scheint und ein rothgelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz.

*Lactucin, Lattigbitter (Lactucarium).* — Aus Lattich (*Lactuca sativa*, auch *Lactuca virosa* und *L. Scariola*) durch Einschütte in die Stengel und Blätter, Sammeln des ausfließenden Milchsaftes und Trocknen desselben zu erhalten. Das Sammeln geschieht am besten in den frühen Morgenstunden; man nimmt den erhärtenden Saft vorsichtig mit einem silbernen



Messer ab, ohne die Oberhaut zu verletzen. — **Hellgraubraune** (von *Lactuca sativa*) oder **gelbröthlichbraune** (von *Lactuca virosa*), feste, zerreibliche, doch etwas zähe, luftbeständige Masse, von starkem eigenthümlichem, opiumähnlichen Geruch und sehr bitterem Geschmack. Wirkt narkotisch, beruhigend. Ist nur theilweise in Weingeist, Aether oder Wasser löslich. —

Das eigentliche *Lactucin*, welches wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil des Milchsaftes obiger Pflanzen ausmacht, erhält man durch Ausziehen des feinzerriebenen *Lactucariums* mit einem Gemisch von Weingeist und  $\frac{1}{50}$  concentrirtem Essig und Fällen des mit Wasser versetzten Auszugs mit Bleiessig. Das durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreite Filtrat wird in gelinder Wärme verdampft und der Rückstand entweder mit Aether oder besser zuerst mit Alkohol ausgezogen und dann das alkoholische Extract mit Aether behandelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt reines *Lactucin*. (*Watz.*) Bildet, wenn es durch freiwilliges Verdunsten gewonnen ist, gelbgefärbte, unter der Loupe als verworrene Nadeln erkennbare Kristalle; beim schnelleren Verdampfen erhält man es als gelbliches, körniges, zwischen den Fingern etwas klebendes, geruchloses, stark und anhaltend bitter schmeckendes Pulver. Löst sich in 60—80 Th. kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether. Die Lösungen schmecken sehr bitter, dem frischen Milchsaft ähnlich, reagiren weder sauer noch basisch. Von verdünnter Salz- und Salpetersäure wird es nicht zersetzt, Salpetersäure von 1,48 verwandelt es in ein braunes geschmackloses Harz; concentrirte Schwefelsäure färbt es braun; in Essigsäure ist es löslicher als in Wasser. Schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Masse; liefert beim Zersetzen mit Alkalien ammoniakfreie Producte. Die wässrige Lösung des *Lactucins* wird durch kein Reagens gefällt. Der eingetrocknete Milchsaft des Giftlatichs enthält, außer *Lactucin*, noch Spuren eines ätherischen Oels, eine in Aether leicht und eine andere in Aether schwer lösliche fette Materie, ein gelbrothes geschmackloses Harz, grünlichgelbes kratzendes Harz, Zucker, Gummi, Pectinsäure, eine braune humusartige Säure, eine braune basische Substanz, Pflanzeneiweiß, Kleesäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Salpetersäure, Kali, Kalk und Magnesia. Die von *Pfaff* und *Link* als *Lactuca-säure* beschriebene Säure ist nichts anderes als *Kleesäure* (*Watz.*)

Unter *Thridacium*, *Thridace* wird auch ein Produkt verstanden, welches man durch Auspressen der von dem Mark befreiten Stengel, Blüten und Blätter der Pflanze und Verdampfen des filtrirten Safts in gelinder Wärme erhält. Braungelbes, an der Luft zerfließliches, in Wasser leicht lösliches Extract; röthet Lackmus und besitzt einen dem eingetrockneten Milchsaft ähnlichen Geruch und Geschmack. — Das *Lactucarium* und *Thridacium* werden, ähnlich dem Opium, als Arzneimittel angewendet. — Hierher kann man vielleicht noch das

*Opiumextract* oder den *Extractivstoff des Opiums* zählen, welcher die Hälfte des Opiums ausmacht. Man erhält ihn gelegentlich aus dem Opium bei Bereitung des Morphiums und der Mohnsäure. Möglichst von allen Beimischungen befreit ist es eine schwarzbraune, harte, im Bruch glänzende, leicht zerreibliche, sauer reagierende Masse von Opium-Geruch und Geschmack; schwerlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, leichtlöslich in Essigsäure und ätzenden Alkalien, Säuren fällen die alkalische Lösung zum Theil, Alkalien die saure. Gallustinktur fällt die wässrige Lösung stark weißgelb, salzsaures Eisenoxid färbt sie braunschwarz. Ob dieses Extract narkotische Wirkungen äußert, ist nicht untersucht. In keinem Fall kann es als ein reines Pflanzenprodukt angesehen werden, es enthält wohl immer noch von den ausgeschiedenen Stoffen. (Vergl. hierüber, so wie über *Opium-Mark*, *Magaz. für Pharm.* Bd. 15. S. 165. und *Annalen der Pharmacie* Bd. 5. S. 151 u. 157.)

*Ergotin*. Von *Wiggers* 1831 entdeckt. — Macht den wirksamen (?) Bestandtheil des *Mutterkorns* (*Secale cornutum*) aus. — Man erhält es,



nachdem das zerstoßene Mutterkorn mit Aether ausgezogen ist, um Fett und Wachs zu entfernen, durch Behandeln desselben mit kochendem Alkohol, Verdunsten des Auszugs zur Extractconsistenz und Behandeln des Extracts mit kaltem Wasser, wo Ergotin zurückbleibt. — Ein braunrothes, scharf und bitterlich schmeckendes, beim Erwärmen eigenthümlich widerlich aromatisch riechendes Pulver, weder sauer noch basisch reagierend. Unschmelzbar, unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es unter Ausstoßen eines eigenthümlichen Geruchs. In Wasser (?) und Aether ist es unlöslich, leicht löslich in Weingeist mit rothbrauner Farbe, Wasser trübt die geistige Lösung; unlöslich in verdünnten Säuren, aber löslich in concentrirter Essigsäure, Wasser fällt die Lösung graubraun; auch löslich in Aetzkallilauge, Säuren fällen die Lösung. Salpetersäure zerstört das Ergotin in der Wärme und löst es mit gelber Farbe auf, ohne Klee- oder Schleimsäure zu bilden; Vitriolöl löst es mit rothbrauner Farbe, Wasser fällt daraus einen graubraunen Niederschlag. Das Ergotin wirkt narkotisch (?) giftig, langsam tödtend. Bestandtheile? (Vergl. Wiggers in den Annalen der Pharmacie Bd. I. S. 171 ff.).

*Porphyroxin.* Im bengalischen Opium von *Merck* gefunden. — Das gepulverte Opium wird zuerst mit Aether, dann mit Wasser, welches etwas kohlen-saures Kali enthält, ausgezogen, und nun von neuem mit Aether gekocht. Der letzte Auszug hinterläßt Codein, Thebain und Porphyroxin. Sie werden in Salzsäure gelöst, und mit Ammoniak gefällt, wobei Codein gelöst bleibt. Von dem mit niedergefallenen Thebain trennt man das Porphyroxin durch Behandlung mit Weingeist. — Das Porphyroxin krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, ist weder sauer noch basisch, concentrirte Säuren färben es olivengrün. Weingeist, Aether und verdünnte Säuren lösen es leicht ohne Farbenveränderung auf, Alkalien schlagen es aus der sauren Auflösung als lockere, voluminöse Masse nieder, welche beim Erwärmen harzartig zusammenschmilzt und dann leicht zerreiblich ist. Die Auflösungen in verdünnten Mineralsäuren färben sich beim Kochen roth, Alkalien fällen es daraus wieder weiß, es löst sich aber hernach auch in Essigsäure mit rother Farbe, obschon es im unveränderten Zustande durch Essigsäure beim Erhitzen nicht gefärbt wird. Die purpurrothe Lösung in Salzsäure wird durch Gerbstoff und Zinnsalz lackartig, durch Goldchlorid schmutzgröth, durch Bleizucker rosenroth gefällt. (*Merck*.)

*Saponin.* In der Wurzel von *Saponaria officinalis* und *Gypsophila Struthium* enthalten. Durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit kochendem Alkohol von 36° B., Filtriren, Abdestilliren des Alkohols und wiederholtes Behandeln des rückständigen Extracts mit Alkohol, so lange noch beim Erkalten Saponin herausfällt, erhält man es als eine weiße, unkristallisirbare, leicht zerreibliche, anfangs süßliche, dann anhaltend scharf, stechend kratzend schmeckende, geruchlose Masse. Das Pulver erregt, in der geringsten Menge in die Nase gebracht, heftiges Niesen. Das Saponin reagirt weder sauer noch basisch, löst sich leicht in Wasser; auch die sehr verdünnte wässrige Lösung schäumt noch stark beim Schütteln. Es ist in 500 Th. wasserfreiem, siedendem Alkohol löslich, und fällt beim Erkalten der Lösung wieder größtentheils heraus; wässriger Weingeist löst es leichter; in Aether ist es unlöslich. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. zersetzt das Saponin in ein saures gelbes Harz, Schleimsäure und Klee-säure; Alkalien verwandeln es in Saponinsäure. — Nach einer Analyse von *Bussy* enthält das Saponin in 100 Th. 51,0 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 41,6 Sauerstoff. — Bis jetzt ist das Saponin nicht officinell. Die Wurzel dient zum Reinigen der Zeuge.

*Saponinsäure (Aesculinsäure, Fremy).* Entsteht bei Behandlung von Saponin mit Säuren und Alkalien. Löst man Saponin in verdünntem wässrigem Kali auf, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so löst sich saponinsaures Kali in dem Weingeist auf, das bei Zerlegung mit einer Säure die Saponinsäure liefert. Weißes Pulver, unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heißem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt in höherer Temperatur unter Zer-



setzung und liefert bei der trockenen Destillation kein kristallinisches Product. Die Saponinsäure ist eine so schwache Säure, daß sie die Kohlensäure aus ihren Verbindungen nicht auszutreiben vermag. — Besteht nach der Analyse aus 57,3 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 34,4 Wasserstoff, was der Formel  $C_{26} H_{10} O_{12}$  entspricht. (*Fremy.*)

*Smilacin.* — *Synon.: Pariglin, Salseparin, Parillinsäure.* — Von *Pallota* in der Sarsaparille (von *Smilax Sarsaparilla*) gefunden. — Kristallirt aus dem bis auf  $\frac{1}{8}$  verdampften und durch Thierkohle entfärbten alkoholischen Auszug der Wurzel. Durch Umkristallisiren wird es rein erhalten (*Thuеbeuf, Poggiale*). Das durch freiwillige Verdunstung der alkoholischen Auflösung kristallisirte Smilacin bildet feine, farb- und geschmacklose Nadeln. Leichtlöslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwieriger in kaltem; auch in Aether, flüchtig und wenig in fetten Oelen löslich; die wässerige und alkoholische Auflösung schäumt beim Schütteln. Löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien und scheidet sich bei der Neutralisation dieser Auflösungen wieder unverändert ab. Von Salpetersäure wird es theilweise zersetzt, Schwefelsäure färbt es zuerst dunkelroth, dann violett, endlich gelb, durch Wasser wird es daraus wieder gefällt.

Das Smilacin ist von *Poggiale, Thuеbeuf* und *Petersen* auf seine Zusammensetzung untersucht worden. Es enthält 8,56 pCt. Wasser und nach der Analyse des letzteren 63,63 Kohlenstoff, 9,09 Wasserstoff und 27,28 Sauerstoff, woraus sich die Formel  $C_{15} H_{26} O_3$  entwickelt, welche 63,39 Kohlenstoff, 8,96 Wasserstoff und 27,64 Sauerstoff verlangt.

Unter dem Namen *Chinovabitter* beschrieb *Winkler* eine von ihm aus der *China nova* dargestellte Substanz, von welcher *Buchner jun.* zeigte, daß sie in ihren Eigenschaften mit dem Smilacin identisch sey. Nach der Analyse von *Petersen* enthält es 67,61 Kohlenstoff, 8,99 Wasserstoff und 23,40 Sauerstoff, was der Formel  $C_{15} H_{24} O_4$  entspricht, welche sich von der des Smilacins nur durch 1 At. Wasser unterscheidet, welches das letztere mehr enthält.

*Senegin, Polygalasäure, Polygalin.* — Von *Gehlen* zuerst entdeckt, später von *Feneulle, Peshier* und am ausführlichsten von *Quevenne* untersucht. Ist in der *Polygala Senega* und *virginica* enthalten. — Man erhält es, indem man den wässerigen Auszug der Polygala mit Bleizucker fällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, verdampft, den Rückstand mit Alkohol von  $86^\circ$  auszieht, wieder verdampft, das alkoholische Extract, nachdem es vorher mit Aether behandelt wurde, in Wasser löst und mit basisch essigsaurem Bleioxid fällt. Der so erhaltene Niederschlag liefert, nach dem Auswaschen, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Behandeln des verdampften Filtrats mit Alkohol, das Senegin im reinen Zustande. — Es ist weiß, pulvrig, geruchlos, anfangs fast geschmacklos, später jedoch sehr scharf, im Schlunde zusammenziehend wirkend; an der Luft unveränderlich; erregt im gepulverten Zustande Niesen; nicht flüchtig; in kaltem Wasser langsam, in heißem leichter, auch in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen. — Das Senegin zersetzt die kohlen-sauren Alkalien nicht. Es löst sich leicht in ätzenden alkalischen Flüssigkeiten ohne sie zu neutralisiren. — Läßt man Senegin 24 Stunden mit einem großen Ueberschuß concentrirter Salzsäure in Berührung; so wird es gallertartig, in Wasser fast unlöslich und in seinen Eigenschaften überhaupt verändert.

*Quevenne* fand bei der Analyse des Senegins 55,70 Kohlenstoff, 7,53 Wasserstoff und 36,77 Sauerstoff, was der Formel  $C_{22} H_{36} O_{11}$  entspricht.

*Guajacin.* Von *Trommsdorff* in dem *Guajakholz* und der *Rinde* entdeckt. — Wird erhalten, indem das Holz oder die Rinde mit Alkohol aus-



gezogen, der Alkoholauszug mit Wasser vermischt, abdestillirt, die wässrige Flüssigkeit vom Harz getrennt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt, der geistige Auszug verdampft, der trockene Rückstand in Wasser aufgenommen und das Filtrat mit einer starken Säure, verdünnter Schwefelsäure u. s. w., versetzt wird, so lange ein Niederschlag entsteht, den man mit Wasser auswäscht. — Es ist eine dunkelgelbe, feste Masse, die zerrieben ein hellgelbes Pulver gibt; luftbeständig, geruchlos, schmeckt sehr kratzend, der Senega ähnlich und bitter; in kaltem Wasser wenig, aber leicht in heissem, leichter in Alkohol löslich, die Lösungen reagiren weder sauer noch basisch; unlöslich in Aether. Alkalien verändern die wässrige Lösung nicht; starke Säuren fällen aber das Guajacin als ein gelbes Pulver, das später harzartig zusammenklebt, schwere Metallsalze fällen sie nicht, nur Bleiessig bewirkt schwache Trübung. Beim Erhitzen bläht es sich auf, entwickelt aromatisch riechende, ammoniakfreie Dämpfe und verbrennt unter Luftzutritt. Salpetersäure verwandelt es anfangs in eine gelbe harzige Substanz, später bildet sich Kleesäure. — An sich nicht officinell. Macht jedoch einen wirksamen Bestandtheil des Guajaks aus, und ist die Ursache des kratzenden Geschmacks des Guajakharzes. — Vergl. Trommsdorff in dessen Journal n. R. Bd. 21. St. 1. S. 10.

*Plumbagin.* — Von *Dulong d'Astafort* aus der Wurzel von *Plumbago europaea* 1828 erhalten. Man zieht die Wurzel mit Aether aus und dampft ab, den Rückstand behandelt man wiederholt mit kochendem Wasser, wo unreines Plumbagin kristallisirt, welches durch wiederholtes Lösen in Aether oder ätherhaltigem Weingeist und Verdampfen zu reinigen ist. Aus dem Wurzelrückstand läßt sich noch durch Behandeln mit Alkohol, Aether u. s. w. Plumbagin ausziehen. — Das Plumbagin kristallisirt in feinen, oft büschelförmig vereinigten orangegelben Nadeln oder Prismen, von anfangs süßlich reizendem, dann brennend scharfem Geschmack; ist leicht schmelzbar und verflüchtigt sich in der Hitze zum Theil unverändert; reagirt weder sauer noch alkalisch; ist kaum löslich in kaltem, aber mehr löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; Wasser trübt die geistigen Lösungen, kalte concentrirte Schwefel- und Salpeter-Säure bilden damit eine gelbe Lösung, woraus Wasser gelbe Flocken niederschlägt; Alkalien färben die wässrige Lösung schön kirschroth, Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Bleiessig färbt sie auch roth, unter Bildung eines carmoisinrothen Niederschlags. Neben Plumbagin enthält die Wurzel ein wenig untersuchtes Fett, welches den Händen eine bleigraue Farbe ertheilt, woher die Wurzel ihren Namen hat.

*Arthanitin, Cyclamin.* Von *Saladin*, dann *Buchner* und *Herberger* aus dem *Schweinsbrod* (der Wurzel von *Cyclamen europaeum*) dargestellt. — Wird erhalten, indem man die frische Wurzel mit Weingeist auszieht, den Auszug verdampft, den Rückstand zuerst mit Aether, dann mit kaltem Wasser behandelt, das Ungeübste ist Arthanitin, welches man wieder in Alkohol auflöst, mit Thierkohle behandelt, und kristallisirt. — *Eigenschaften:* Es kristallisirt in zarten weissen Nadeln, die geruchlos sind, aber äußerst scharf kratzend und brennend schmecken, reagirt weder sauer noch basisch, wirkt brechenenerregend und purgirend. In Wasser ist es schwerlöslich, 1 Theil bedarf gegen 500 Theile, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Oelen. Wird leicht zerstört, schon in der Kochhitze des Wassers wird es verändert und verliert seine Schärfe und leichte Löslichkeit in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure färbt es lebhaft violett, und verkohlt es in der Wärme. (Journal de chimie medicale t. VI. p. 417. und *Buchner's* Repertorium Bd. 37. S. 36.)

*Peucedanin.* — Von *Schlatter* 1832 in der *Haarstrangwurzel* (von *Peucedanum officinale*) entdeckt. — Formel:  $C_4 H_4 O$  (*Erdmann, Zöppritsch*). — Wird durch Ausziehen der Wurzel mit Weingeist und Verdampfen des Auszugs erhalten, das man durch Waschen mit Wasser und Alkohol und wiederholtes Umkristallisiren aus Aether von beigemengtem Harz reinigt. — Kristallisirt in büschelförmig vereinigten, zarten, lockern,



glänzend weissen, durchsichtigen Prismen, ist geruchlos, auch fast geschmacklos, schmilzt bei 60° ohne Gewichtsverlust und wird nur langsam wieder fest, indem es zuerst einen zähen durchsichtigen Syrup bildet, in welchem sich nach und nach einzelne undurchsichtige Kerne bilden, bis endlich das Ganze zu einer wachsähnlichen Masse erstarrt. Beim Umrühren geht das Erstarren oft augenblicklich vor sich. Unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem 80procentigem Alkohol, leichter in heissem; durch Wasser wird es daraus wieder gefällt. Die Auflösung schmeckt brennend scharf und anhaltend kratzend, ist neutral. Leicht löslich in Aether, auch in fetten und flüchtigen Oelen. Wässrige Säuren lösen es nicht, aber wässrige Alkalien, Säuren schlagen daraus das Peucedanin unverändert nieder. Concentrirte Schwefel-, Salz- und Essigsäure wirken in der Kälte nicht darauf, concentrirte Salpetersäure bildet damit beim Erwärmen unter Zersetzung eine goldgelbe Flüssigkeit, die durch Wasser nicht getrübt wird; mit Iod und Chlor geht es Verbindungen ein, die nicht näher untersucht sind. — Die Niederschläge, welche eine weingeistige Auflösung des Peucedanins mit mehreren Metallsalzen, schwefelsaurem Kupferoxid und essigsaurem Bleioxid bildet, enthalten kein Peucedanin. Mit essigsaurem Kupferoxid erhielt *Erdmann* einen Niederschlag, der 45,3 — 44,2 pCt. Kupferoxid enthielt. Beim Auflösen von wahrscheinlich aus alten Wurzeln dargestelltem Peucedanin in Aether blieb eine, bis auf die Unlöslichkeit in Aether, mit Peucedanin sich gleich verhaltende, weisse pulverige Substanz zurück, deren Analyse zu der Formel  $C_8 H_8 O_3$  führte, die sich von obiger, doppelt genommen, nur durch 1 At. Sauerstoff unterscheidet, den letztere mehr enthält. (*Erdmann*.)

*Imperatorin*. — Von *Osann* 1831 in der Meisterwurzel (von *Imperatoria Ostrutium*) gefunden. Formel:  $C_{24} H_{24} O_3$  (*Fr. Döbereiner*). — Wird durch Ausziehen der Wurzel mit Aether erhalten. — Krystallisirt in farblos-durchsichtigen, langen und schiefen rhombischen Prismen, ist geruchlos, schmeckt sehr scharf und brennend, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt bei 75° und erstarrt wieder zu einer strahligen Masse von 1,192 spec. Gew.; in höherer Temperatur wird es zersetzt, unter Verbreitung eines scharfen Geruchs. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Olivenöl. Aus der Auflösung in Kalilauge wird es durch Säuren unverändert gefällt; in Schwefelsäure löst es sich mit braunrother, in Salpetersäure mit gelber Farbe; durch Wasserzusatz scheidet es sich wieder ab. Iod geht damit eine braunrothe Verbindung ein, welche das Iod beim Erwärmen wieder fahren läßt. (*Wackenroder*.)

*Phyllirin*. — Von *Carbonieri* in der Rinde von *Phillyrea media* und *latifolia* aufgefunden. — Die Rinde wird durch Kochen mit Wasser erschöpft, die Flüssigkeit etwas verdampft, mit Eiweiss geklärt und mit Kalkmilch etwas im Ueberschuss versetzt. Nach längerem Stehen wird das Abgesetzte abfiltrirt, gepresst, der schwarzgrüne Rückstand wiederholt mit Alkohol behandelt und der durch Thierkohle entfärbte Auszug nach dem Filtriren und Abziehen des Alkohols mit Wasser versetzt. Bei gelindem Verdampfen kristallisirt das Phyllirin in silberglänzenden Blättern. Es ist geruchlos, anfangs geschmacklos, dann bitter; wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und in Alkohol; in Aether ist es wenig, in ätherischen und fetten Oelen gar nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es, unter Zersetzung, mit rothbrauner Farbe. Salpetersäure erzeugt damit ein gelbes Harz, keine Oxalsäure. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in nicht gröfserer Quantität als von Wasser aufgenommen.

*Fraxinin*. — Von *Keller*, welcher es aus der Rinde von *Fraxinus excelsior* darstellte, für eine organische Base gehalten, was aber von *Buchner* und *Herberger* widerlegt wurde. — Der Auszug der Rinde wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und verdampft, wo das Fraxinin kristallisirt. — Feine sechsseitige, an der Luft unveränderliche Prismen. Leicht in Wasser und Weingeist,



schwer in Aether löslich. Die wässrige Lösung schmeckt sehr bitter und schillert, wahrscheinlich in Folge beigemischten Polychroms.

*Tanghinin.* — Von Henry j. und Olivier aus den von dem fetten Oele befreiten Mandeln von *Tanghinia madagascariensis* durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten dargestellt. — Krystallisirt aus der Auflösung in Alkohol von 0,815 spec. Gewicht in durchsichtigen, glänzenden, an der Luft verwitternden Schuppen. Löslich in Wasser; schmilzt beim Erhitzen; zeigt weder saure noch basische Eigenschaften und ist stickstofffrei. Schmeckt äußerst brennend, bitter; wirkt, innerlich genommen, giftig.

*Melampyrin.* — Von Hünefeldt aus *Melampyrum nemorosum* dargestellt. — Die getrocknete, anfangs der Blüthezeit gesammelte Pflanze wird mit Wasser ausgekocht. Aus dem zur Consistenz eines Mellago eingedampften Auszuge scheidet sich nach längerem Stehen das Melampyrin krystallinisch aus. Aus der von den Krystallen abgessenen Flüssigkeit läßt sich durch Fällen mit Bleisalzen, Kochen des Filtrats mit Bleiweiß, Ausfällen des Blei's aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen noch mehr gewinnen. — Farb-, geruch- und geschmacklose, wasserhelle Säulen, leichtlöslich in Wasser, wenig in Weingeist, unlöslich in Aether. Es ist stickstofffrei, vollkommen neutral und wird durch Blei- und andere Metalloxidsalze nicht gefällt.

*Meconin.* — Von Couerbe 1832 im Opium entdeckt. Formel:  $C_8 H_8 O_2$  (?) (Couerbe). — Wird erhalten, indem Opium mit Wasser erschöpft, der Auszug bis auf 8° Baumé verdampft und mit verdünntem Ammoniak versetzt wird, so lange ein Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Wasser wohl gewaschen, sämtliche ammoniakalische Flüssigkeiten zur Syrupdicke verdampft und 14 Tage bis 3 Wochen an einen kühlen Ort hingestellt, wo unreines Meconin mit mohnsauren Salzen u. s. w. anschießt. Die zwischen Fließpapier gepressten Krystalle werden in kochendem Alkohol von 36° Baumé gelöst, der Alkohol bis auf  $\frac{1}{3}$  abdestillirt; beim Erkalten fällt Meconin nieder; durch ferneres Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr. Man reinigt die Krystalle wieder durch Pressen und bringt sie mit kochendem Wasser in Berührung; das Meconin schmilzt ölarig und löst sich; man setzt so viel Wasser zu, bis alles durch Kochen gelöst ist, entfärbt die braune Flüssigkeit mit Thierkohle und filtrirt; beim Erkalten schießt Meconin an, das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Das dem rohen Morphin-Niederschlag noch anhängende Meconin kann man durch Behandlung mit Aether gewinnen, wodurch letzteres neben Narcotin gelöst wird; man behandelt das vom Aether befreite unreine Meconin mit kochendem Wasser und Thierkohle, wodurch es von Narcotin und färbender Substanz befreit wird. — Das Meconin krystallisirt in weissen, sechsseitigen Prismen, mit 2 Flächen zugespitzt, ist geruchlos, anfangs geschmacklos, später scharf schmeckend, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt bei 90° und destillirt bei 155° ohne zerlegt zu werden; beim Erkalten erstarrt es zu einer weissen fettähnlichen Masse; verbrennt, an der Luft erhitzt, mit heller Flamme. Von kaltem Wasser erfordert es 266 Th., von kochendem etwas über 18 Th. zur Lösung, wobei es zuvor ölarig schmilzt; in Alkohol und Aether ist es viel leichter löslich, ebenso in ätherischen Oelen. Die wässrige Lösung wird durch Bleiessig gefällt. Von Alkalien, nicht aber von Ammoniak, wird das Meconin aufgelöst, ebenso von Salz- und Essigsäure. — Mit dem halben Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Meconin klar und farblos auf, beim Erwärmen und Verdunsten wird die Flüssigkeit dunkelgrün. Alkohol verwandelt die grüne Farbe in rosenroth, beim Verdunsten wird sie wieder grün. Wasser fällt daraus braune Flocken, unter rother Färbung der Flüssigkeit, welche durch Concentration wieder grün wird u. s. f. Ammoniak erhöht die rothe Farbe der verdünnten Flüssigkeit. Die durch Wasser gefällte braune Substanz löst sich in Schwefelsäure mit grüner, in Alkohol und Aether mit dunkel rosenrother Farbe. Blei-, Zinnsalze und Alaun fallen aus der alkoholischen Auflösung schöne Lackfarben. —



Salpetersäure verwandelt das Meconin in Nitromeconinsäure, Chlor in Mechloinsäure (siehe unten).

*Mechloinsäure, Mechlorsäure (Acide méchloïque).* Entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Meconin. Formel:  $C_{14}H_{14}O_{10}$  (Couverbe). — Behandelt man geschmolzenes Meconin mit Chlorgas, so erhält man eine blutrothe Masse, welche beim Erkalten zu gelbröthlichen Nadeln erstarrt, die fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in kochendem Alkohol ist, woraus sie beim freiwilligen Verdunsten in weissen körnigen Kristallen anschießt, mit einer gelben klebrigen, durch Aether zu entfernenden harzähnlichen Masse gemengt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei  $125^{\circ}$ , verflüchtigen sich unter theilweiser Zersetzung bei  $190-192^{\circ}$  als gelbe Oeltropfen, welche wieder kristallinisch erstarren. Sie enthalten 5,43 Chlor, welches durch Silberoxid oder Kali entfernt werden kann. Aus der kochenden Auflösung in Aetzlauge krystallisirt, nach dem Sättigen mit Salpetersäure, die Mechloinsäure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen oder kurzen vierseitigen Prismen, die bei  $160^{\circ}$  schmelzen und bei  $165^{\circ}$  flüchtig sind. Durch Behandlung der weingeistigen Lösung der chlorhaltigen Kristalle mit Silberoxid und Verdampfen des Filtrats erhält man die Säure ebenfalls. Sie reagirt stark sauer, ist in kochendem Wasser, Weingeist und Aether löslich; die Auflösung wird durch Blei- und Kupfersalze gefällt. Von Schwefel- und Salzsäure wird die Mechloinsäure nicht zersetzt, wohl aber von Salpetersäure.

Die harzähnliche Materie, welche sich neben den chlorhaltigen körnigen Kristallen aus dem Meconin bildet, und die durch Vermischen der Mutterlauge mit Wasser erhalten wird, enthält nach der Entfernung von allem Chlor durch Kochen mit kohlensaurem Natron 47,3 Kohlenstoff, 3,7 Wasserstoff und 48,9 Sauerstoff. (Couverbe).

*Nitromeconinsäure, Meconinsalpetersäure.* — Zersetzungsproduct des Meconins durch Salpetersäure. — Concentrirte Salpetersäure löst das Meconin mit schön goldgelber Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Beim Verdampfen der Auflösung bleibt eine gelbe kristallinische Masse zurück, welche aus der Auflösung in kochendem Wasser in gelben regelmäßigen Kristallen anschießt. Die Auflösung in Wasser und Alkohol reagirt sauer, ist gelb, die in Aether farblos, und wenige Tropfen Aether reichen hin, die Farbe der ersteren Lösungen zu vernichten. Die Kristalle schmelzen bei  $150^{\circ}$ , sublimiren bei  $190^{\circ}$  theilweise unverändert, unter Verbreitung nach bitteren Mandeln riechender Dämpfe. Concentrirte Säuren lösen die Nitromeconinsäure ohne Veränderung, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe und die Säure krystallisirt in weissen glänzenden Prismen heraus. Alkalien lösen sie leicht mit intensiv rothgelber Farbe, Eisensalze fällen die wässrige Lösung röthlichgelb, Kupfersalze grün. — Couverbe, welcher diese Säure entdeckte, fand bei ihrer Analyse 50,32 Kohlenstoff, 3,94 Wasserstoff, 6,36 Stickstoff und 39,37 Sauerstoff, woraus er die Formel  $C_{20}H_{18}N_2O_{12}$  entwickelt, welche auch durch  $C_{20}H_{18}O_7 + N_2O_5$ , oder durch  $C_{20}H_{18}O_9 + N_2O_3$  ausgedrückt werden kann.

*Cubebin.* — Von Soubeiran und Capitaine aus den Cubeben (von Piper Cubeba) zuerst rein dargestellt. — Das bei der Bereitung des ätherischen Cubebenöls zurückbleibende Mark wird mit Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract mit Aetzkali behandelt. Man wäscht das gefällte Cubebin mit etwas Wasser und reinigt es durch wiederholte Kristallisationen aus Alkohol. — Es ist weis, geruch- und geschmacklos, aus kleinen Nadeln gruppenförmig vereinigt; verliert im leeren Raume bei  $200^{\circ}$  nichts an Gewicht und ist nicht flüchtig. In Wasser und kaltem Alkohol nur wenig löslich; 100 Th. absoluter lösen bei  $12^{\circ}$  1,31, Alkohol von  $82^{\circ}$  löst 0,70 Th., in der Siedhitze aber so viel, dafs die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse geseht. 100 Th. Aether lösen bei  $12^{\circ}$  3,75 Th. Cubebin auf; es ist auch in Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth. Es ist neutral und scheint keine Verbindungen einzugehen, so dafs sein wahres Atom-



gewicht nicht bestimmt werden konnte. — Der Analyse zufolge enthält es 67,90 Kohlenstoff, 5,64 Wasserstoff und 26,45 Sauerstoff, was am nächsten der Formel  $C_{34}H_{34}O_{10}$  entspricht, die 68,19 Kohlenstoff, 5,56 Wasserstoff und 26,25 Sauerstoff verlangt.

*Monheim* beschreibt als Cubebin eine bei der Analyse der Cubeben erhaltene gelbgrüne, bei 24° schmelzende und bei 36° siedende, theilweise flüchtige Materie, deren Eigenschaften sich mit den Angaben von *Soubeiran* und *Capitaine* über das reine Cubebin nicht vereinigen lassen. Es ist wahrscheinlich, daß *Monheim's* Cubebin ein Gemenge mehrerer Substanzen ist.

*Kämpferid*. — Von *Brandes* aus der *Radix Galangae* dargestellt. — Durch Ausziehen der Wurzel mit Aether im Deplacirungsapparat erhält man das Kämpferid mit einem balsamischen, braunen, zähen Körper gemengt, von dem es durch sehr oft wiederholtes Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten getrennt wird; das Kämpferid bleibt immer in Auflösung, während der braune Stoff sich zuerst abscheidet. — Es ist geschmack- und geruchlos, im reinen Zustande wahrscheinlich weiß, sonst immer gelblich, schmilzt erst über 100°, löst sich in 25 Th. Aether bei 15°, weniger leicht in Alkohol und kaum in Wasser. Essigsäure löst es beim Erhitzen auf, Ammoniak bringt in dieser Auflösung einen Niederschlag hervor, der in überschüssigem Ammoniak sich wieder löst. Schwefelsäure färbt es schön blaugrün, Aetzkali löst es mit gelber Farbe, kohlensaures Kali unter Entwicklung von Kohlensäure. Bei der Analyse fand *Brandes* 65,347 Kohlenstoff, 4,265 Wasserstoff und 30,388 Sauerstoff.

*Olivil*. — Von *Pelletier* aus dem *Oelbaumharz*, *Olivengummi* (von *Olea europaea*) durch Auflösen desselben in wässrigem Alkohol und Verdunsten des Filtrats erhalten, wo das Olivil kristallisirt. Von beigemengtem Harz befreit man es durch Behandlung mit Aether und Auflösen in Alkohol. — Kristallisirt in weissen, plattgedrückten Nadeln oder bildet ein weißes, stärkmehlartiges Pulver; geruchlos, schmeckt reizend bittersüß, etwas aromatisch, schmilzt bei 70° und erstarrt beim Erkalten zu einer blafgelben, harzartigen Masse; in höherer Temperatur wird es, ohne Ammoniak zu bilden, zersetzt. Wenig löslich in kaltem, löslich in 32 Th. kochendem Wasser; die wässrige Lösung wird beim Erkalten milchig, ohne Olivil abzusetzen, essigsaures Bleioxid fällt sie flockig. In kochendem Alkohol ist das Olivil in allen Verhältnissen, in kaltem weniger löslich, unlöslich in Aether. In Alkalien und concentrirter Essigsäure ist es ebenfalls, nicht aber in verdünnter Schwefelsäure löslich. Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf, beim Erhitzen entsteht Oxalsäure und ein bitterer Stoff. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es. Bei der Analyse erhielt *Pelletier* 63,84 Kohlenstoff, 8,06 Wasserstoff und 28,10 Sauerstoff, woraus sich die Formel  $C_6H_8O_2$  entwickelt.

*Olivin* oder *Olivit* wird nach *Landerer* erhalten durch Auskochen der Blätter des Olivenbaumes (*Olea europaea*) mit säurehaltigem Wasser, Concentriren des Auszugs und Uebersättigen mit Ammoniak, wodurch ein gelbgrüner Niederschlag gefällt wird, den man in Chlorwasserstoffsäure löst, mit Blutkohle entfärbt und durch Alkali fällt. Wird dieser in Alkohol gelöst, so erhält man beim Verdampfen farblose Kristalle von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Säuren, ohne jedoch damit kristallisirbare Verbindungen zu geben. In der Hitze schmilzt das Olivin und bräunt sich unter Verbreitung aromatischer Dämpfe.

*Amanitin* nennt *Letellier* den, bis jetzt nicht im reinen Zustande dargestellten giftigen Stoff von *Agaricus muscarius*, *A. bulbosus* und anderer Blätterschwämme. — Durch Erhitzen des ausgepreßten Saftes zur Abscheidung des Eiweißes, Fällen des Filtrats mit basisch essigsaurem Bleioxid, Entfernen des überschüssigen Blei's aus der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff, Verdampfen, Behandeln des Rückstandes mit Aether und Wiederauflösen in Alkohol erhielt er als Rückstand der letzteren Lösung eine braune, unkristallisirbare, geschmack- und geruchlose Masse,



welche durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht zersetzt wird, sich in Wasser nicht, aber in wasserfreiem Weingeist und Aether löst.

Substanzen, welche weder saure noch basische Eigenschaften, einen bitteren oder gar keinen Geschmack besitzen und deren Existenz zum Theil noch problematisch ist, indem die darüber vorhandenen Angaben sehr unvollständig sind, sind ferner noch folgende:

*Alchornin*, aus der *Rad. Alcornoco* von *Hedwigia virgilioides*. (*Biltz, Frenzel*.)

*Alismin*, in *Alisma Plantago*. (*Juch*.)

*Arnicin*, in *Arnica montana*. (*Chevallier* und *Lassaigne*.)

*Asclepin*, in der Wurzel von *Asclepias gigantea*. (*Faure*.)

*Buenin*, in der Rinde von *Buena hexandra*. (*Buchner*.)

*Canellin*, in der *Canella alba*. (*Petroz* und *Robinet*.)

*Cascarillin*, in der Rinde von *Croton Eluteria*. (*Brandes*.)

*Cassiin*, in der *Cassia fistula*. (*Caventou*.)

*Colletiin*, in der *Colletia spinosa*. (*Reuss*.)

*Coriarin*, in den Blättern von *Coriaria myrtifolia*. (*Peschier, Esenbeck*.)

*Corticin*, in der Espenrinde. (*Braconnot*.)

*Daticin*, in *Datisca cannabina*. (*Braconnot*.)

*Diosmin*, in den Buccoblättern, von *Diosma crenata*. (*Brandes*.)

*Evonymin*, in den Früchten von *Evonymus europaeus*. (*Riederer*.)

*Fagin*, in den Bucheln, von *Fagus sylvatica*. (*Buchner* und *Herberger*.)

*Geraniin*, in den Geraniaceen. (*Müller*.)

*Granatin*, aus unreifen Granatfrüchten. (*Landerer*.)

*Guacin*, in den Guacoblättern. (*Faure*.)

*Hyssopin*, in *Hyssopus officinatis*. (*Trommsdorff*.)

*Ligustrin*, in der Rinde von *Ligustrum vulgare* L. (*Polex*.)

*Primulin*, in der Wurzel von *Primula veris*. (*Hünefeldt*.)

*Pyrethrin*, in der Wurzel von *Anthemis Pyrethrum*. (*Parisel*.)

*Rhamnusbitter*, in *Rhamnus frangula*. (*Gerber*.)

*Scutellarin*, in *Scutellaria lateriflora*. (*Cadet de Gassicourt*.)

*Serpentin*, in der Wurzel von *Aristolochia Serpentaria*. (*Chevallier* und *Lassaigne*.)

*Spartiin*, in *Spartium monospermum*.

*Spigelin*, in der Wurzel und den Blättern von *Spigelia anthelmia*. (*Feneulle*.)

*Taraxacin*, in *Leontodon Taraxacum*. (*Polex*.)

*Tremellin*, in *Tremella mesenterica*. (*Brandes*.)

*Zedoarin*, in der Wurzel von *Curcuma aromatica*. (*Trommsdorff*.)

## A n h a n g.

### *Lecanorin, Orcin, Erythrin.*

Als Uebergang zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen wird in dem Folgenden eine Anzahl von farblosen stickstofffreien Materien abgehandelt, welche bei Gegenwart von Luft und Ammoniak roth oder blau gefärbte Verbindungen liefern, die Stickstoff als Bestandtheil und zwar in einer andern Form als im Ammoniak enthalten. Hierher gehören die Farbstoffe der Orseille und des Lackmus, die man aus sehr verschiedenen Flechten durch einen Fäulniß- und Verwesungsproceß bei Gegenwart von Urin, Kalk, Alaun und weissem Arsenik gewinnt.

Unter dem Namen *Orcin* und *Erythrin* sind von *Robiquet* und *Heeren* die farblosen Bestandtheile der *Variolaria orcina*, des *Lichen roccella*, *Lecanora tartarea* beschrieben worden; allein diese Materien bedürfen in Hinsicht auf den Zustand, in welchem sie in den Flechten enthalten sind, einer neuen Untersuchung, deren Nothwendigkeit sich aus der Beschreibung der folgenden Versuche von *Schunck* von selbst ergeben wird.



*Lecanorin*. Werden nemlich die Farbeflechten, hauptsächlich diejenigen, welche *Variolaria lactea* enthalten, (am besten in einem Deplacirungsapparate) mit Aether ausgezogen und die erhaltene grünliche Auflösung verduunstet, oder der größte Theil des Aethers durch Destillation davon getrennt, so erhält man beim Erkalten des Rückstandes einen Brei von feinen grünlich gefärbten Kristallen, die man durch Abwaschen auf einem Trichter mit kaltem Aether, Auflösen und Kristallisiren aus Alkohol vollkommen weiß und rein erhält.

Dieser Körper, den *Schunck* Lecanorin nennt, ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, leicht löslich in Aether und Essigsäure, er erleidet durch Contact mit Alkalien eine sehr merkwürdige Veränderung, er zerlegt sich nemlich damit bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, beim Sieden augenblicklich in Kohlensäure und in einen neuen Körper, der identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem von *Robiquet* entdeckten Orcin ist.

Das Lecanorin ist in allen wässerigen Alkalien, so wie in Ammoniak leicht löslich, und diese Auflösung giebt unmittelbar darauf, nachdem man sie gemacht hat, mit Säuren einen Niederschlag von unverändertem Lecanorin; bleibt aber die Auflösung sich selbst nur einige Stunden überlassen, so bewirken Säuren darin ein Aufbrausen, ohne dafs sich ein Niederschlag bildet; das Aufbrausen rührt von der Entwicklung von Kohlensäure her, neben welcher sich das in Wasser leichtlösliche Orcin bildet. Diese Umsetzung zeigt sich am schönsten, wenn man Lecanorin bis zur Sättigung in Barytwasser löst und diese Auflösung zum Sieden erwärmt. Es entsteht sogleich ein Brei von neugebildetem kohlen-sauren Baryt, während die Flüssigkeit reines von Baryt freies Orcin enthält, das man beim Verdampfen daraus kristallisirt erhält.

Die weingeistige Auflösung des Lecanorins giebt mit basisch essigsauerm Bleioxid einen weissen Niederschlag.

Durch langes Kochen des Lecanorins mit Wasser wird es allmählig aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche aufser Orcin keinen fremden Körper enthält.

Das Lecanorin liefert, der trocknen Destillation unterworfen, ebenfalls Kohlensäure und Orcin, was überdestillirt; nur bei rascher Erhitzung tritt Zersetzung und Schwärzung des Rückstandes ein.

Versetzt man eine Auflösung von Lecanorin mit wässerigem Ammoniak und überläßt diese Flüssigkeit der Einwirkung der Luft, so nimmt sie eine prachttvolle rothe Farbe an. Ueber die Zusammensetzung des Lecanorins siehe Orcin.

Die von *Schunck* untersuchten Flechten, welche, von den Basalten des Vogelsberges gesammelt, angewendet wurden, enthalten noch zwei andere kristallinische Substanzen, von denen die eine in ihren Eigenschaften mit dem von *Heeren* beschriebenen Pseuderythrin (s. S. 525) übereinstimmt. Diese ist in geringer Menge dem Lecanorin beigemischt und kann durch siedendes Wasser davon getrennt werden. Leichter erhält man sie, wenn man die Flechten mit siedendem Alkohol auszieht, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser behandelt. Beim Erkalten dieser heißen Flüssigkeit setzen sich große glänzende Kristallblätter oder platte Nadeln ab, welche in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in kaltem Wasser kaum löslich sind. Mit Ammoniak in Berührung geht sie nur äußerst langsam in einen rothen Farbstoff über; in Barytwasser löst sie sich leicht und diese alkalische Flüssigkeit giebt gekocht einen Niederschlag von kohlen-saurem Baryt. Nach einer damit angestellten Analyse enthält sie in 100 Theilen 61,68 Kohlenstoff, 6,23 Wasserstoff und 32,09 Sauerstoff, Verhältnisse, die mit der Formel  $C_{10}H_{12}O_4$  nahe übereinstimmen.

Kocht man die Flechten, nachdem durch Aether alle darin löslichen Materien daraus entfernt sind, mit Alkohol aus, so erhält man beim Erkalten eine kristallinische, durch einen grünlichen Farbstoff verunreinigte Materie, die beim Waschen mit Aether weiß und rein wird. Durch eine neue Kristallisation aus Alkohol erhält man sie in Gestalt von sternförmig



gruppirten Nadeln, welche trocken seldenglänzend sind; sie röthet Lackmus, ist in Alkalien leicht löslich und daraus durch Säuren wieder unverändert fällbar. Diese Materie ist in Aether unlöslich und kann ohne Zersetzung nicht geschmolzen werden. Die Analyse derselben gab 61,68—62,15 Kohlenstoff, 5,50—5,89 Wasserstoff und 32,82—31,96 Sauerstoff. Dieser Körper weicht in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung von dem vorherbeschriebenen ab, obwohl dieser letztere in der alkoholischen Auflösung zum großen Theil enthalten seyn mußte; es scheint, als ob bei diesen leicht veränderlichen Materien die Stoffe, die zu ihrer Darstellung dienen, so wie die Temperatur auf ihre Eigenschaften einen gewissen Einfluß ausüben, in der Art, daß man aus einem oder zwei ursprünglich vorhandenen Körpern eine Reihe von Umsetzungsprodukten erhält, wenn man sich verschiedener Mittel und Wege zu ihrer Darstellung bedient.

Wenn man sich erinnert, daß das Lecanorin durch Sieden mit Wasser in Kohlensäure und Orcin zerlegt wird, so ist eine Veränderung durch siedenden Alkohol nicht unwahrscheinlich.

Von einer dem Ansehen nach ähnlichen Flechte, welche, wie es schien, längere Zeit an einem feuchten Orte gelegen hatte, erhielt *Schunck* kein Lecanorin, sondern eine durch Alkohol ausziehbare, leicht kristallisirbare Substanz, die in ihren Eigenschaften der zuletzt beschriebenen sehr nahe stand.

**Orcin.** Das Orcin kristallisirt aus der syrupdicken wässerigen Auflösung nach einigen Tagen in großen regelmäßigen quadratischen Prismen, welche stets eine schwach gelblichröthliche Farbe besitzen; es ist in Wasser und Alkohol löslich, die wässerige Flüssigkeit besitzt einen entschieden süßen Geschmack, sie geht durch Hefe nicht in Gährung über. Die Kristalle sind unveränderlich in ammoniakfreier Luft, sie verlieren bei 100° Wasser, indem sie flüssig werden; das wasserfreie Orcin destillirt bei 287—290° (*Dumas*) in Gestalt einer syrupdicken Flüssigkeit, ohne Rückstand über, welche an der Luft Wasser anzieht und mit Wasser zusammengebracht nach und nach wieder kristallinisch erstarrt. Nach einer Bestimmung von *Dumas* besitzt der Dampf des wasserfreien Orcins ein spec. Gewicht von 5,7.

Außer durch basisch essigsaures Bleioxid wird die Orcinauflösung durch kein Metallsalz gefällt; der damit erhaltene Niederschlag ist weiß, und giebt mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Flüssigkeit, welche sauer reagirt und neben Essigsäure reines Orcin enthält.

Die wässerige Auflösung des Orcins, der man Kali oder ein anderes lösliches fixes Alkali zusetzt, bräunt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme.

Mit Ammoniak versetzt nimmt die Auflösung des Orcins an der Luft nach und nach eine tief dunkelblutrothe Farbe an, es entsteht die Ammoniakverbindung eines neuen Körpers, des *Orceins*, welcher Stickstoff in einer andern Form als im Ammoniak enthält. Durch das vorhandene Ammoniak bleibt das Orcein in Auflösung, beim Zusatz von Essigsäure fällt es daraus als braunrothes Pulver nieder.

Das *Orcein* löst sich in Ammoniak mit dunkelblutrother, in fixen Alkalien mit violettrother Farbe auf und wird durch Säuren daraus unverändert gefällt; bei der trocknen Destillation und beim Kochen mit Alkalien liefert es reichlich Ammoniak. Durch Schwefelammonium verliert die ammoniakalische Lösung ihre schön rothe Farbe und wird gelbbraun, die Auflösung des Orceins in Kalilauge wird davon schwarzbraun, beide nehmen an der Luft ihre rothe Farbe wieder an. Mit salpetersaurem Silberoxid und Bleisalzen giebt die ammoniakalische Auflösung des Orceins tief dunkelschwarzrothe Niederschläge.

Was die Bildung des Orceins aus Orcin betrifft, so hat *Robiquet* gezeigt, daß bei Berührung mit Ammoniak allein, dieser Farbstoff nicht entsteht, beim Hinzutreten von Luft und Wasser wird hingegen Sauerstoff absorbirt, das Orcin verschwindet nach und nach völlig und an seiner



Stelle erhält man die Ammoniakverbindung des Orceins, ohne dafs man sonst ein anderes Produkt, namentlich keine Kohlensäurebildung bemerkt.

Was die Zusammensetzung des Orcins betrifft, so ist klar, dafs sie in einer bestimmten und nachweisbaren Beziehung zu der des Lecanorins stehen mufs, da es aus diesem durch ein Austreten von Kohlensäure erzeugbar ist und höchst wahrscheinlich auch in andern Fällen daraus entsteht. Nach den Analysen von *Dumas*, *Will* und *Schunck* besteht das kristallisirte Orcin in 100 Theilen aus:

	<i>Dumas.</i>	<i>Will.</i>	<i>Schunck.</i>
	Orcin aus Lecanorin.		
Kohlenstoff	57,73 — 58,35	58,454	58,98
Wasserstoff	6,77 — 6,98	6,755	7,06
Sauerstoff	34,50 — 35,67	34,791	33,96

Das wasserfreie Orcin enthält:

	<i>Dumas.</i>	<i>Schunck.</i>	<i>Robiquet.</i>
	bei 100° getrocknetes Orcin.		
Kohlenstoff	Destillirtes 67,78	67,26	68,574
Wasserstoff	6,50	6,60	6,828
Sauerstoff	25,72	25,52	24,598

Zwischen den Fehlergrenzen dieser Zahlen liegen zwei Formeln, welche beide gleich nahe Ausdrücke für die procentische Zusammensetzung sind, sie geben in 100 Theilen:

1te Formel.		2te Formel.	
C <sub>16</sub>	— 59,36	C <sub>18</sub>	— 59,1
H <sub>22</sub>	— 6,66	H <sub>24</sub>	— 6,5
O <sub>7</sub>	— 33,98	O <sub>8</sub>	— 34,4

Von der Zusammensetzung der Bleioxidverbindung ausgehend, welche 79,60 — 80 — 80,34 p. c. Bleioxid in der Analyse ergab, nahm *Dumas* die Formel C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> für das kristallisirte, die Formel C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> für das wasserfreie und die Formel C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> + 5PbO für die Bleiverbindung an.

Mit diesen Formeln in Widerspruch stand seine Analyse des Orceins und seiner Verbindung mit Silberoxid. Beide lieferten in der Analyse in 100 Theilen:

	Orcin.	Silberoxidverbindung des Orceins.
Kohlenstoff	55,9	— 24,6
Stickstoff	7,9	— 3,5
Wasserstoff	5,2	— 1,8
Sauerstoff	31,0	— 11,5
Silberoxid	—	58,6

Stickstoff und Kohlenstoff sind in dem Orcin und seiner Silberoxidverbindung in dem Atomverhältnifs von 2:16 enthalten, und *Dumas* drückt hiernach die Zusammensetzung des ersteren durch die Formel C<sub>16</sub>N<sub>2</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, die der andern durch die Formel C<sub>16</sub>N<sub>2</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> + 2AgO aus. In beiden ist hiernach weniger Kohlenstoff enthalten als im Orcin, und bei seiner Ueberführung in Orcin müfste hiernach eine gewisse Menge Kohlenstoff von seinen Bestandtheilen austreten. Wie früher erwähnt hat man aber hierbei kein anderes Produkt beobachtet.

Vergleicht man mit diesen Verhältnissen die Formel des Lecanorins, so ergeben sich folgende Beziehungen. In seinen Analysen des Lecanorins fand *Schunck* in 100 Theilen:

Kohlenstoff	60,25	—	60,54	—	60,76
Wasserstoff	4,51	—	4,53	—	4,45
Sauerstoff	35,24	—	34,93	—	34,79

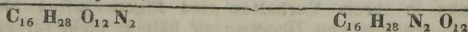
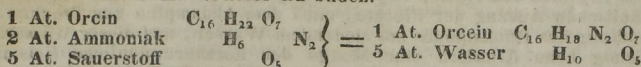
Auch auf diese Zahlen passen zwei Formeln, von denen es ohne Kenntnifs des Atomgewichts des Lecanorins schwer seyn würde zu entscheiden, welche die richtige ist; es sind die Formeln C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> und C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, beide geben in 100 Theilen berechnet:

$C_{18}$	—	60,43	$C_{20}$	—	60,16
$H_{16}$	—	4,33	$H_{18}$	—	4,42
$O_8$	—	35,24	$O_9$	—	35,42

Die letztere Formel erklärt auf eine, dem Anschein nach, völlig befriedigende Weise die Bildung des Orcins nach der von *Dumas* angenommenen Formel. Nimmt man in der That von den Bestandtheilen des Lecanorins die Elemente von 2 At. Kohlensäure hinweg und läßt 3 At. Wasser hinzutreten, so hat man  $C_{20} H_{18} O_9 + 3H_2 O = C_{20} H_{24} O_{12} - C_2 O_4 = C_{18} H_{24} O_8$ . Die Richtigkeit der ersteren Formel hat aber *Schunck* entschieden durch die genaue Bestimmung der Kohlensäuremenge, die bei dem Uebergang des Lecanorins in Orcin von seinen Elementen austritt; in übereinstimmenden Versuchen fand er, dafs der Kohlenstoff der ausgetretenen Kohlensäure sich zu dem Kohlenstoff des Lecanorins verhält wie 1 : 9, in der Art also, dafs das letztere in Summa nicht über 18 Atome Kohlenstoff enthalten kann, woraus folgt, dafs das Orcin 16 At. Kohlenstoff enthalten mufs.

Hiernach zerlegt sich 1 At. Lecanorin  $C_{18} H_{16} O_8$  in zwei Atome Kohlensäure  $C_2 O_4$  und in 1 Atom wasserfreies Orcin  $C_{16} H_{16} O_4$  zu welchem die Elemente von 3 At. Wasser treten  $H_6 O_3$  um damit 1 At. kristallisirtes Orcin zu bilden  $C_{16} H_{22} O_7$ .

Die Bildung des Orceins erklärt sich hiernach leicht. Zu einem Atom Orcin treten 5 At. Sauerstoff und die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak, um 1 At. Orcein und 5 At. Wasser zu bilden.



Aus der *Variotaria dealbata* erhält man nach *Robiquet* durch directe Behandlung dieser Flechte mit kochendem Alkohol eine Auflösung, welche fertig gebildetes Orcin enthält; beim Erkalten dieses heissen Auszugs setzen sich daraus feine weisse Nadeln, in ihren Eigenschaften verschieden von dem Orcin, ab, von denen man bei weiterem Verdampfen noch mehr erhält. Dieser Körper ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, löslich in wässerigen Alkalien, ohne damit bei Zutritt der Luft einen rothen Farbstoff zu bilden; trocken für sich erhitzt, zerlegt er sich ohne zu schmelzen, es verflüchtigt sich hierbei eine weisse kristallinische Substanz und es bleibt viel Kohle.

Wird der weingeistige Auszug der Flechte zur Trockne abgedampft und mit Wasser behandelt, so löst dieses das Orcin auf, was man durch Verdampfen dieser wässerigen Lösung zur Syrupconsistenz beim Stehenlassen in gefärbten Kristallen erhält, die man durch Behandlung mit Kohle reinigt.

Nach der Ausziehung des Orcins aus dem Alkoholextract mit Wasser bleibt ein Rückstand, der sich zum grossen Theil in Aether mit grünlicher Farbe löst. Die ätherische Auflösung giebt beim Verdampfen weisse Nadeln, die mit einer gefärbten Mutterlauge umgeben sind. Diese kristallinische Substanz, *Robiquet* nennt sie *Variolarin*, welche man durch Waschen mit Alkohol und Aether reinigt, ist ziemlich leicht in beiden Flüssigkeiten löslich, leicht schmelzbar in gelinder Wärme, in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich ohne Rückstand und liefert ohne bemerkbare Zeichen von Zersetzung ein farbloses, stark und angenehm riechendes Oel, so wie eine kristallinische Substanz, welche von dem Variolarin nicht verschieden zu seyn scheint.

Diese beiden von *Robiquet* beobachteten Stoffe haben mit den von *Schunck* beschriebenen viele Aehnlichkeit; allein es läßt sich bei der unvollkommenen Kenntniss, die man davon hat, kein Schlufs auf ihre Identität ziehen, so wahrscheinlich diese auch ist.



*Erythrin*. Als Hauptbestandtheil der *Parmelia roccella* und *Lecanora tartarea* wurden unter dem Namen *Erythrin* und *Pseudoerythrin* von *Heeren* zwei Materien beschrieben, welche die Eigenschaft mit einander theilen, an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak in rothe Farbstoffe überzugehen. Diese beiden Substanzen sind neuerdings von *Kane* zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden, allein ohne dafs es ihm gelungen ist Licht über die Haupteigenschaften derselben zu verbreiten, was sich aus der Beschreibung seiner Versuche ergeben wird.

*Heeren* zieht zur Darstellung des Erythrins die Flechten mit heifsem, nicht kochendem Alkohol aus, mischt die Auflösung mit ihrem doppelten Volum Wasser, erhitzt sie zum Sieden, setzt feingepulverte Kreide hinzu, bis der gebildete Niederschlag sich zu Flocken vereinigt, filtrirt und läfst erkalten, wo das Erythrin sich als feines bräunliches Pulver absetzt, was man durch Umkristallisiren aus warmem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle weifs erhält.

Wird die Flechte mit kochendem anstatt mit heifsem Alkohol ausgezogen, und die Flüssigkeit der nemlichen Behandlung unterworfen, wie wenn man Erythrin darstellen wollte, so erhält man anstatt des Erythrins einen gefärbten Absatz von Pseudoerythrin, was in kochendem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt, in grossen farblosen Blättern und Nadeln kristallisirt, während das Erythrin stets nur ein zartes Pulver von röthlicher Farbe und kaum kristallinischem Ansehen darstellt.

*Kane*, welcher dem Pseudoerythrin *Heeren's* den Namen Erythrin und seinem Erythrin den Namen Erythrinin gegeben hat, erhielt aus dem heifsen alkoholischen Auszug der Flechte, nach dem Abdampfen zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit siedendem Wasser, aus dieser wässerigen Auflösung beim Erkalten eine Menge der Borsäure ähnliche Kristalle, welche in ihrem Verhalten und Eigenschaften identisch sind mit dem Pseudoerythrin von *Heeren*; er hält es nicht für ein Produkt der Veränderung des Erythrins, sondern das letztere für ein Gemenge mehrerer unbestimmter Körper.

Was diesen Gegenstand noch mehr verwirrt, ist die Beobachtung von *Kane*, dafs man zuweilen aus der heifsen wässerigen Auflösung des trocknen Alkoholextracts soviel Erythrin (Pseudoerythrin) in feinen Kristallen erhält, dafs die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt; in andern Fällen hingegen, namentlich wenn das Kochen mit Wasser längere Zeit gedauert hat, erhält man sehr wenig Kristalle. Dafs hierbei durch die Einwirkung der Wärme und des Wassers eine wahre Zersetzung vorgeht, beweist noch der Umstand, dafs der kristallinische Brei des Erythrins (Pseudoerythrins) in der Flüssigkeit, worin er sich gebildet hat, bis zur Auflösung erhitzt, nach dem Erkalten derselben, sehr wenig Kristalle mehr liefert. Was hier aus diesen Kristallen geworden ist, wurde von *Kane* nicht untersucht.

Wenn man sich nun erinnert, dafs das Lecanorin von *Schunck* durch Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Orcin zerlegt wird, so läfst sich kaum daran zweifeln, dafs mit dem Erythrin eine ähnliche Veränderung vorgeht.

Die folgenden Methoden, deren sich *Heeren* und *Kane* zur Darstellung der von beiden beschriebenen Materien bedienen, lassen noch eine gröfsere Ungewifsheit über den Zustand, in welchem die in Farbstoffe übergehenden Bestandtheile der Flechten darin enthalten sind.

Nach *Heeren* erhält man nemlich das Erythrin am besten, wenn man die Flechten mit flüssigem Ammoniak auszieht, die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium fällt, und nach Absonderung des Niederschlags von der Flüssigkeit diese mit Salzsäure in schwachem Ueberschufs fällt, wodurch Erythrin gefällt wird, das man wie angegeben reinigt.

*Kane* löst das mit kochendem Wasser behandelte Alkoholextract in verdünnter Kalilauge auf und schlägt nach dem Filtriren das Aufgelöste

mit Salzsäure wieder nieder, nimmt den ausgewaschenen Niederschlag zum zweitenmal in schwachem Ammoniak auf, vermischt die Auflösung mit einer Chlorcalciumlösung, filtrirt die Flüssigkeit von dem etwa gebildeten Niederschlag ab und fällt sie durch Salzsäure. Der neue Niederschlag, den man jetzt erhält, ist, wie erwähnt, *Kane's Erythrin*; es stellt ein gelbes oder grünliches Pulver dar, was sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien löst; durch anhaltendes Kochen mit Wasser entsteht eine braungefärbte bittere Auflösung (*Erythrinbitter*). In einer höheren Temperatur als 100° wird es zersetzt. Eine ammoniakalische Lösung dieses Körpers giebt mit essigsäurem Bleioxid einen grünen Niederschlag.

Das Pseudoerythrin *Heeren's* (*Erythrin Kane's*) kristallisirt in glänzenden weißen Blättchen, die bei 120° schmelzen; es ist kaum in kaltem, reichlich in heißem Wasser löslich, die Auflösung in heißem Wasser färbt sich an der Luft; in einer gesättigten wässerigen Auflösung gekocht schmilzt das Pseudoerythrin zu einem Oeltropfen, der beim Erstarren bei Berührung in Blätter zerfällt; es ist löslich in 5 Theilen 60procentigem Weingeist, in Aether und alkalischen Flüssigkeiten, die Auflösungen färben sich an der Luft braun, die ammoniakalische Lösung nimmt nach und nach eine weinrothe Farbe an.

Trocken erhitzt wird es zersetzt, die ammoniakalische Lösung giebt mit löslichen Bleisalzen einen weißen Niederschlag.

Das nach *Heeren's* Verfahren dargestellte Erythrin schmilzt über 100° erhitzt, es löst sich in 2,29 Th. siedendem und in 22½ Th. kaltem Weingeist von 89 pCt. Beim Kochen mit Alkohol wird es in Pseudoerythrin verwandelt; es unterscheidet sich von den Substanzen, welche *Kane* beschreibt, durch seine Unlöslichkeit in Aether und durch seine Löslichkeit in siedendem (170 Theilen) Wasser; es löst sich in Alkalien und in Ammoniak und setzt sich aus letzterem beim Verdunsten in Kristallen wieder ab. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak entsteht daraus eine bitter-schmeckende Substanz, die nach und nach in rothen Farbstoff übergeht. Aus dem Erythrin erhält man nach *Heeren* den rothen Farbstoff, wenn es, in sehr verdünntem Ammoniak gelöst, an einem warmen Orte der Luft ausgesetzt wird; schon nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit gelb, nach 24 Stunden nimmt sie die Farbe des rothen Burgunderweins an. Verdunstet man die weinrothe Flüssigkeit, bis sie anfängt trüb zu werden, setzt ihr nun gepulvertes kohlen-saures Ammoniak zu, so entsteht (was auch durch andere Salze, wie Kochsalz, Salmiak, bewirkt werden kann) ein Niederschlag, welcher trocken kastanienbraun ist, beim Reiben gelb wird und Metallglanz annimmt. Dieser Körper ist weder in Wasser noch Ammoniak löslich, was eine Aenderung des Zustandes anzeigt, in dem es in der ursprünglichen Auflösung vorhanden war, leicht löslich aber in fixen kaustischen Alkalien mit Purpurfarbe. In Alkohol löst er sich mit dunkel-carmoisinrother Farbe; zur Trockne abgedampft und mit Ammoniak behandelt hinterläßt dieses eine gelbe Substanz und es löst sich ein violettrother Farbstoff auf, der nach dem Verdampfen des Ammoniaks als rothes, in Wasser wenig, leicht in Alkalien mit prächtig violetter Farbe lösliches Pulver zurückbleibt. In Aether ist der Farbstoff unlöslich. Schwefelwasserstoff entfärbt seine ammoniakalische Lösung, die Farbe erscheint beim Kochen wieder.

Durch Sieden mit kohlen-saurer Ammoniaklösung wird das Erythrin rasch in braunes Erythrinbitter verwandelt, was man beim Abdampfen als eine braune, in Wasser und Alkohol leichtlösliche, nicht kristallinische Masse erhält. Die braune Farbe ist zufällig, sie erscheint nicht, wenn bei der Darstellung des Erythrinbitters die Luft vollkommen abgehalten wurde; das Erythrinbitter enthält kein Ammoniak und geht in Berührung mit Luft und Ammoniak ebenfalls in Flechtenroth über.

Das Pseudoerythrin *Heeren's* unterscheidet sich nach ihm wesentlich von seinem Erythrin dadurch, daß es nicht gelingt, Erythrinbitter daraus



darzustellen, in der Art also, daß sein Uebergang in den rothen Farbstoff vor sich geht ohne Bildung dieser Zwischenverbindung.

*Kane* im Gegensatz zu *Heeren's* Angabe erhält aus *Heeren's* Pseudoerythrin, was er Erythrin nennt, durch bloßes Stehenlassen seiner heißen wässerigen Auflösung an der Luft reines Erythrinbitter, was nach ihm einen süßen und bitteren Geschmack besitzt. Nach *Heeren* wird das Erythrinbitter ohne Zutritt der Luft, nach *Kane* durch eine Sauerstoffaufnahme aus der Luft gebildet.

Das Erythrinbitter *Kane's* (Amarythrin) wird in seiner wässerigen Auflösung nach und nach, an der Luft stehend, kristallinisch; es entsteht hierdurch ein neuer Körper, das *Telerythrin*.

Die Zusammensetzung der von *Kane* untersuchten Materien ist folgende:

Pseudoerythrin ( <i>Heeren's</i> ).		Erythrin ( <i>Kane's</i> ).		Erythrin.	
analysirt von J. L.					
Kohlenstoff	60,810	—	61,19 — 61,16	—	67,83 — 67,06
Wasserstoff	6,334	—	6,20 — 6,31	—	8,13 — 8,37
Sauerstoff	32,856	—	32,61 — 32,53	—	24,04 — 24,57
Telerythrin.					
Kohlenstoff			44,79 — 45,85		
Wasserstoff			3,78 — 3,67		
Sauerstoff			51,43 — 50,98		

*Kane* entwickelt aus diesen Zahlen folgende Formeln:

Erythrin	$C_{22} H_{32} O_6$	
Erythrin	$C_{22} H_{26} O_9$	
Amarythrin	$C_{22} H_{26} O_{14}$	in der Bleiverbindung.
Telerythrin	$C_{22} H_{20} O_{19}$ .	

Die Behandlung des alkoholischen oder ammoniakalischen Auszugs der Flechte mit einer Auflösung von Chlorcalcium nach dem Verfahren von *Heeren* hat den Zweck, eine den fetten Säuren ähnliche Substanz zu entfernen, welche *Heeren* *Roccellsäure* nennt. (Siehe Seite 335.)

### Orseille, Persio, Lackmus.

Diese drei im Handel vorkommenden Farbmaterien werden aus verschiedenen Flechtenarten durch Fäulniß bei Gegenwart von Ammoniak, oder von Ammoniak und fixen alkalischen Basen dargestellt.

Die vorzüglichste Sorte Orseille (*Orseille des canaries, des iles*) bereitet man aus der *Roccella tinctoria*, die auf den Klippen der canarischen Inseln, den Azoren, von Corsica und Sardinien häufig vorkommt; die andern Sorten werden aus der *Variolaria orcina, dealbata, Lecanora tartarea* etc. gewonnen.

Die Flechten werden, von Steinen und Erde gereinigt, aufs feinste auf Mühlen zu einem dünnen Brei gemahlen, und mit gefaultem Urin befeuchtet mehrere Wochen lang der Luft ausgesetzt. Zu den feinsten Sorten wendet man destillirten Urin oder geradezu eine Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak an. Nach 25—30 Tagen, während welcher Zeit man das Befeuchten mit Ammoniak häufig wiederholt hat, erhält man eine tief purpurrothe Flüssigkeit und einen Brei von derselben Farbe. Bei Anwendung von Urin wird zur Zersetzung der gebildeten nicht flüchtigen Ammoniak-salze Kalkhydrat zugesetzt. Die erhaltene Farbe kommt als ein mehr oder wenig consistenter Brei, als Orseille, in den Handel.

Wenn man die Flechten (*Roccella tinctoria*) anstatt mit Ammoniak allein, mit einem Gemenge von kohlen-saurem Kali und Ammoniak der Luft aussetzt, so entsteht zuerst eine rothe, später tief blaue Farbe; der gebildete blaue Brei wird durch Gyps, Kreide etc. verdickt, in Würfel geformt und als *Lackmus* in den Handel gebracht. *Persio*, ein der Orseille

ähnliches Farbmateriale, wird wie diese aus *Lecanora tartarea* vorzüglich in England dargestellt.

Die in England vorkommende Orseille enthält nach *Kane* zwei Farbstoffe, der eine ist Betaorcein, der andere wird von ihm mit Alphaorcein bezeichnet. Das Betaorcein ist, der Analyse des Orceins von *Dumas* entgegen, nach der Formel  $C_{18} H_{20} N_2 O_8$ , das Alphaorcein  $C_{18} H_{20} N_2 O_5$  zusammengesetzt. Beide unterscheiden sich also lediglich durch den Sauerstoffgehalt. Das Betaorcein wird nach *Kane* aus seiner gesättigten wässerigen, so wie aus seiner alkalischen Lösung durch Kochsalz und andere Salze, ähnlich wie eine Seife abgeschieden. Einen dritten Farbstoff bezeichnet *Kane* mit *Erythroleinsäure*; er ist ölarartig, halbfüssig, roth, unlöslich in Wasser, leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten; die Formel  $C_{26} H_{44} O_8$  stimmt am besten mit der Analyse überein. Da die Formeln der in den Flechten aufgefundenen farblosen Stoffe, durch deren Veränderung die gefärbten neuen Verbindungen gebildet werden, einer Bestätigung bedürfen, so ist vorläufig die Entwicklung der Bildungsweise der letzteren aus *Kane's* Erythrin, Erythrinin, als zweifelhaft anzusehen.

Das Lackmus, welches auf eine ähnliche Weise wie die Orseille aus gewissen Flechten dargestellt wird, enthält nach *Kane* vier bestimmt von einander verschiedene Stoffe. Wird es mit Wasser ausgekocht und zuletzt mit Salzsäure ausgezogen, so bleibt ein rother Rückstand, den man mit kochendem Alkohol auszieht. Die alkoholische Auflösung giebt beim Verdampfen einen Rückstand, aus welchem Aether *Erythrolein* und *Erythrolitmin* auszieht. Beim Verdampfen des Aethers scheidet sich Erythrolein als ölarartige Flüssigkeit ab, das Erythrolitmin bleibt gelöst und wird bei weiterem Verdampfen erhalten. Das mit Aether behandelte Alkoholextract ist braunroth, Ammoniak löst daraus *Azolitmin* auf, was nach dem Verdampfen durch Behandlung mit einer Säure alles Ammoniak abgiebt.

Das mit siedendem Wasser behandelte Lackmus giebt an dieses einen blauen Farbstoff ab, der seine Löslichkeit dem Ammoniak verdankt. Die wässerige Auflösung abgedampft, mit Salzsäure behandelt und mit Alkohol gewaschen, hinterläßt *Spaniolitmin*.

Das Erythrolein ist bei gewöhnlicher Temperatur halbfüssig, in Aether, Alkohol und wässerigen Alkalien leicht mit rother oder Purpurfarbe löslich, sehr wenig löslich in Wasser, zersetzbar in der Hitze, seine Formel ist  $C_{26} H_{44} O_4$ . (*Kane*.)

Das Erythrolitmin ist roth, wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich; aus der siedenden alkoholischen Auflösung erhält man es nach dem Erkalten als körniges kristallinisches Pulver. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe, mit Ammoniak bildet es eine blaue unlösliche Verbindung; seine Formel ist  $C_{26} H_{46} O_{13}$ . (*Kane*.)

Das Azolitmin ist unlöslich in Wasser und Alkohol, leichter in Alkalien; es ist der Hauptbestandtheil des blauen Lackmus; es enthält 49 — 50 pCt. Kohlenstoff, 5,35 — 5,52 Wasserstoff, ferner Stickstoff, der nicht bestimmt wurde.

Das Spaniolitmin enthält keinen Stickstoff, für seine Zusammensetzung giebt *Kane* die Formel  $C_{18} H_{14} O_{16}$ .

Wenn man nach *A. Gélis* Lackmus in Kuchen mit einer schwachen alkalischen Lauge auszieht, die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxid fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt, so hat man ein Gemenge von Schwefelblei und drei in ihrem Verhalten gegen Alkohol, Aether und Wasser von einander abweichende Farbstoffe, welche man durch Behandlung mit schwacher Ammoniakflüssigkeit von dem Schwefelblei trennt. Die ammoniakalische Auflösung ist blau, mit Essigsäure vermischt fallen die drei Farbstoffe in Gestalt eines höchst feinen rothen Pulvers vereinigt nieder, welches frei von der zur Fällung angewandten Säure ist. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether,



so färbt sich dieser orange und hinterläßt beim Verdampfen einen Rückstand von glänzendrother Farbe, in welchem man feine nadelförmige Kristalle bemerkt, die ihm ein sammtartiges Ansehen geben. Nach der Behandlung mit Aether löst Alkohol einen zweiten Farbstoff mit blutrother Farbe auf, welcher nach dem Eintrocknen einen Goldglanz besitzt, dies ist der Hauptbestandtheil des Lackmus. Nach der Behandlung mit Alkohol bleibt ein in Wasser unlöslicher Körper, welcher nach dem Verbrennen einen Ascheurückstand hinterläßt, er löst sich in Alkalien und verbindet sich mit diesen, wie die beiden andern Farbstoffe, zu blauen Verbindungen. Diese drei Substanzen geben bei trockner Destillation ammoniakhaltige Produkte.

Nach *Peretti* ist der eigentliche Farbstoff des Lackmus roth, und seine blaue Farbe abhängig von der Gegenwart des Ammoniaks; diese Meinung wird von *Kane* getheilt. Durch desoxidirende Mittel, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür etc., verlieren die in dem Lackmus und der Orseille enthaltenen Farbstoffe ihre Farbe, bei Luftzutritt nehmen sie sie wieder an.

Löst man Alphaorcein in Ammoniak und läßt die Auflösung in einem verschlossenen Gefäße mit Zink in Berührung, so entfärbt sie sich vollkommen, mit Ammoniak im Ueberschuss erhält man daraus einen weissen Niederschlag, der an der Luft violett, zuletzt purpurroth wird. In luftleerem Raume getrocknet ist seine Zusammensetzung durch die Formel  $C_{18}H_{20}N_2O_6 + 3ZnO + 4aq$  ausdrückbar (*Kane*); die correspondirende Verbindung des Betaorceins enthält  $C_{18}H_{20}N_2O_8 + 3ZnO + 4aq$ . Das Betaorcein *Kane's* wird durch Chlor zersetzt, ebenso das Azo- und Erythrolimin; die neuen Verbindungen enthalten Chlor, wodurch eine gewisse Quantität Wasserstoff ersetzt wird. In keiner der von *Kane* untersuchten Flechten liefs sich Orcin auffinden.

*Phloridzein*. Unter diesem Namen hat *Stass* einen rothen Farbstoff beschrieben, welcher durch die Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff aus Phloridzin in einer ähnlichen Weise wie das Pigment der Orseille und Lackmus-Flechten entsteht.

Das *Phloridzein* wird am besten erhalten, wenn man das Phloridzin feucht und auf mehrere flache Schalen vertheilt unter eine Glocke bringt, worunter sich zugleich die Lösung eines Ammoniaksalzes befindet, aus der man durch hineingeworfenes Kalihydrat nach Belieben Ammoniakgas entwickeln kann. Nach mehrtägiger Einwirkung ist das Phloridzin in einen dunkelblauen Syrup verwandelt. Diesen bringt man im leeren Raum über Schwefelsäure, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, löst ihn dann in etwas Wasser und gießt die Flüssigkeit in viel Alkohol, wodurch das Phloridzeinammoniak als schön blaues Pulver gefällt wird. Man kocht es mit absolutem Alkohol aus, löst es in möglichst wenig Wasser und fällt es daraus durch mit Essigsäure sauregemachten Alkohol, von dem man nicht mehr zusetzen darf, als gerade zur Fällung nöthig ist, und wäscht den erhaltenen rothen Niederschlag alsdann mit absolutem Alkohol gut aus. Das Phloridzein ist nach der Formel  $C_{42}H_{38}N_4O_{26}$  zusammengesetzt. Es entsteht aus dem Phloridzin, indem dieses 2 Aeq. Ammoniak und 8 At. Sauerstoff aufnimmt, während 6 At. Wasser aus der Verbindung austreten. Es ist roth, fest, unkristallisirbar, schwach bitter schmeckend, nicht schmelzbar und nicht flüchtig ohne Zersetzung. Kochendes Wasser löst es mit rother Farbe. Alkohol, Holzgeist und Aether lösen kaum Spuren davon. Chlor zersetzt es augenblicklich. Auch durch Alkalien wird es zersetzt. — Der aus dem blauen Syrup durch Alkohol gefällte Niederschlag ist die Ammoniakverbindung des Phloridzeins, welche 1 Aeq. Ammoniumoxid enthält. Sie ist blau, unlöslich in Alkohol, Holzgeist und Aether; in der Wärme verliert sie Wasser und Ammoniak; Säuren schlagen aus der wässrigen Lösung das Phloridzein nieder, welches in concentrirten Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, mit blutrother Farbe löslich ist. Desoxidirende Materien entfärben es, Schwefelwasserstoff unter Absatz von Schwefel. Auch in Kali gelöstes Zinnoxidul nimmt der Lösung die Farbe, die sich durch Absorption von Sauerstoff an der Luft schnell

wieder herstellt. Thonerdehydrat verbindet sich mit dem Phloridzein zu einem blauen Körper unter Abscheidung von Ammoniak. Salpetersaures Silberoxid und basisch essigsäures Bleioxid fällen die Ammoniakverbindung mit blauer Farbe; die Silberoxidverbindung wird durch Wasser zersetzt; in der Bleioxidverbindung ist 1 Aeq. Ammoniumoxid durch 1 At. Bleioxid ersetzt.

Als Nachtrag zu Phloridzein folgen einige neuere Beobachtungen über das Phloridzin von *Stass*.

*Phloridzin*. (Seine Darstellung und Eigenschaften siehe Seite 91.) Neuerdings hat *Stass* eine Untersuchung des Phloridzins, seiner Verbindungen und Zersetzungsprodukte geliefert. Die von ihm berechneten Formeln verlangen mehrere unzulässige Annahmen, die wegfallen, wenn man für das kristallisirte Phloridzin die Formel  $C_{42}H_{46}O_{18} + 6aq$  annimmt. Alle erhaltenen analytischen Resultate lassen sich zwanglos aus dieser Formel ableiten. Bei  $100^{\circ}$  verliert das Phloridzin 4 At. Wasser. Wird seine kochende Lösung mit Bleizucker gefällt, so erhält man ein Salz, in dem die 6 At. Wasser des kristallisirten Phloridzins durch 6 At. Bleioxid ersetzt sind. Wird die Lösung bei niedrigerer Temperatur gefällt, so enthält das Salz wechselnde Mengen von Bleioxid. — Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Iodwasserstoffsäure und Kleesäure lösen das Phloridzin in der Kälte unverändert auf; bei längerer Berührung damit oder beim Erwärmen zersetzt es sich in Traubenzucker und in eine als kristallinischer Niederschlag sich ausscheidende Substanz, *Phloretin* genannt. Salpetersäure und Chromsäure erzeugen andere Zersetzungsprodukte.

Das *Phloretin*, durch den Einfluss verdünnter Säuren auf das Phloridzin gebildet, ist weiß, kristallinisch, von süßlichem Geschmack, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser und Aether, in jedem Verhältniß in Alkohol, Holzgeist und concentrirter Essigsäure löslich und daraus in glänzenden Körnern kristallisirend. Es verliert selbst bei  $160^{\circ}$  kein Wasser, bei  $180^{\circ}$  schmilzt es, weiter erhitzt zersetzt es sich. Von concentrirten Säuren wird es unverändert gelöst, durch Salpetersäure in einen rothen Körper verwandelt, der mit dem aus Phloridzin durch Einwirkung dieser Säure gebildeten identisch ist und später unter dem Namen *Phloretinsäure* beschrieben wird. Mit trockenem Ammoniakgas behandelt schmilzt es, nimmt 14 Procent davon auf und erstarrt wieder zu einer unkrystallinischen Substanz, die an der Luft das Ammoniak allmählig verliert. Die Ammoniakverbindung giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge, die aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurden. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_{50}H_{50}O_{10}$  ausgedrückt. Addirt man hierzu die Elemente von 1 Atom Traubenzucker  $C_{12}H_{22}O_{14}$ , so hat man  $C_{62}H_{72}O_{24}$ , diess ist die Formel des Phloridzins, mit seinem Kristallwassergehalt.

*Phloretinsäure* bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf *Phloridzin* und *Phloretin*. Sie wird in Alkali gelöst, durch eine Säure daraus gefällt und gut ausgewaschen. Sie ist fohfarben, unkrystallisirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Alkalien. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit blutrother Farbe aufgenommen, durch concentrirte Salpetersäure allmählig in Kleesäure und Kohlenstickstoffsäure (?) verwandelt. Bei  $150^{\circ}$  zersetzt sie sich unter Entwicklung von Stickoxid. Ihre Zusammensetzung kann mit großer Wahrscheinlichkeit entweder durch die Formel  $C_{50}H_{24}N_2O_{15}$  oder  $C_{24}H_{18}N_2O_{12}$  ausgedrückt werden, worüber weitere Untersuchungen entscheiden müssen. — Das kristallisirte Phloridzin absorbirt 10–12 pCt. Ammoniakgas. Die Verbindung absorbirt in feuchter Luft viel Sauerstoff, indem sie von hellgelb in orange, purpuroth und blau übergeht, dann aber durch dieselben Agentien leicht weiter zersetzt wird. Der blaue Körper ist die Ammoniakverbindung eines neuen, *Phloridzein* genannten Körpers. (Siehe oben.)