

entfernt dann schnell das meiste Feuer und es geht nun zuerst ein gelbliches, dann ein braunes, zuletzt bei sehr hoher Temperatur ein schwarzes Oel über und nur Kohle bleibt in der Retorte.

Durch vielfach fractionirte Destillation erhält man Oele von verschiedenem Kochpunkt, die alle eine ähnliche Zusammensetzung wie Terpentinoel haben. Das flüchtigste kocht schon bei 33° und hat ein spec. Gew. von 0,654. Das am schwersten flüchtige destillirt erst bei einer Temperatur von 360° und mehr über (*Himly*). Als *Gregory* das bei 36° kochende Oel mit Schwefelsäure behandelte, wurde diese geschwärzt, es entwickelte sich schweflige Säure, und durch Vermischen mit Wasser schied sich ein Oel ab, dessen Siedpunkt höher als 220° war.

Durch vielfach fractionirte Destillation erhielt *Himly* ein Oel, welches zwischen 140° und 200° überdestillirte. Dieses wurde mit 1 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser, dann mit Kalilösung und Wasser geschüttelt, destillirt und nur der zwischen 166° und 170° übergehende Theil aufgefangen; dieser wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, in Alkohol gelöst, durch Wasser daraus geschieden, über Chlorcalcium getrocknet und einigemal über Baryterde und dann über Kalium rectificirt. Dieses Oel hat *Himly* *Cautschin* genannt; es destillirt bei 171° , hat ein spec. Gew. von 0,842. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 4,461. Es erstarrt noch nicht bei -39° . Auf Papier hinterläßt es einen Flecken. Es löst sich fast nicht in Wasser, löst aber selbst viel davon auf. Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele mischen sich damit in jedem Verhältniß. Kalium wirkt nicht darauf ein. Wasserstoffsperoxid verharzt es, die Metallsperoxide sind ohne Wirkung. Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich damit unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas zu einer Säure, die mit Barytsalz eine lösliche Verbindung giebt. Nach der Analyse besteht es aus 88,44 Kohlenstoff und 11,56 Wasserstoff = C_8H_8 . — Chlor und Brom verbinden sich damit unter Bildung von Wasserstoffsäuren. Das *Chlorcautschin* ist schwer flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur, hat ein spec. Gew. von 1,443; mit kohlen-sauren Alkalien zersetzt es sich nicht, durch Destillation wird immer etwas Salzsäure gebildet. Bei der Destillation mit Basen entsteht ein weniger Wasserstoff haltendes Oel. Es besteht aus 70,07 Kohlenstoff, 9,57 Wasserstoff, 20,36 Chlor = $C_{10}H_{18}Cl_2$ (*Himly*).

Bouchardat hielt die letzte Vorlage bei der Destillation in einer künstlichen Kältemischung sehr kalt. Er erhielt dabei eine Flüssigkeit, die schon unter 0° siedet, wohl identisch mit *Faraday's* Doppelt-Kohlenwasserstoff. Sie ist gemischt mit einem zweiten Oele, dem *Cautchen*, welches erst zwischen $+10^{\circ}$ und 18° destillirt und in einer Kältemischung kristallisirt erhalten werden kann. Bei -10° schmelzen die Kristalle und destilliren bei $+14^{\circ}$. *Bouchardat* erhielt in der ersten Vorlage noch ein sehr schwerflüchtiges Oel, welches erst bei 315° siedet, aber bei keinem Kältegrade gesteht. Er nennt es *Hevén*. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältniß löslich. Es absorbiert sehr rasch Chlor und nimmt Wachsconsistenz dadurch an. Mit Alkalien verdickt es sich und nimmt Sauerstoff auf. Durch concentrirte Schwefelsäure verdickt es sich zuerst, es scheidet sich dann ein klares Oel ab, welches die größte Aehnlichkeit mit Eupion besitzt. Das *Hevén* enthält dasselbe Verhältniß von Kohlenstoff und Wasserstoff wie das ölbildende Gas.

Harze (*Resinae*).

Die *Harze* kommen vorzüglich in Pflanzen vor; sie fließen entweder aufgelöst in ätherischem Oel aus der Rinde als sog. Balsame und erhärten an der Luft, oder sie sind in dem Innern von Stämmen und Wurzelstöcken abgelagert. In dem Mineralreich kommen die sogenannten fossilen Harze vor, deren Ursprung sich auf vorweltliche Vegetationen zurückführen läßt.

Nachweisbar besteht zwischen den Harzen und den flüchtigen Oelen, in denen sie gelöst vorkommen, ein gewisser Zusammenhang. Alle Harze

ohne Ausnahme enthalten Sauerstoff, und sehr viele ätherische Oele verharzen sich an der Luft, indem sie Sauerstoff daraus aufnehmen. Diese Thatsache kann nicht geläugnet werden, aber man würde zu weit gehen, wenn man daraus folgern wollte, daß die Harze Oxide sind von ätherischen Oelen, einfache Verbindungen derselben mit Sauerstoff. Es ist bei den ätherischen Oelen erwähnt worden, daß Terpentinöl und die meisten andern sauerstofffreien ätherischen Oele eine Art von Verpuffung zeigen, wenn sie mit Iod in Berührung gebracht werden; diese Erscheinung beruht darauf, daß das Iod diesen Oelen Wasserstoff entzieht, der sich mit einer Portion Iod zu Iodwasserstoff vereinigt, eine andere Portion Iod tritt an die Stelle des hinweggenommenen Wasserstoffs. Ein Körper also, dessen Wasserstoffverbindung (Iodwasserstoffsäure) an der Luft ihren Wasserstoff verliert, dessen Verwandtschaft also zum Wasserstoff außerordentlich gering ist, dieser Körper entzieht den ätherischen Oelen eine gewisse Quantität Wasserstoff; offenbar ist dieser durch Iod ersetzbare Wasserstoff in diesen Oelen noch schwächer gebunden als in der Iodwasserstoffsäure. Wenn die Wirkung des Sauerstoffs der Luft, wie man kaum zweifeln kann, der Wirkung des Iods ähnlich ist, so verharzen sich die flüchtigen Oele auf die Weise, daß eine gewisse Menge von ihrem Wasserstoff hinweggenommen und ersetzt wird durch Sauerstoff. Der hinweggenommene Wasserstoff verwandelt sich in Wasser, was sich abscheidet oder mit dem neuentstandenen Oxid in Verbindung bleibt.

Wenn also nach dieser Ansicht aus einem ätherischen Oele durch Einwirkung des Sauerstoffs ein Harz gebildet wird, so muß die Zusammensetzung dieses Harzes ausdrückbar seyn durch die des Oels plus Sauerstoff, minus einer gewissen Menge Wasserstoff.

Entscheidend für den Vorgang der Harzbildung sind die Analysen der Harze von *Blanchet und Sell*, *Trommsdorff* und *H. Rose*.

	Colophon.	Sylvinsäure.	Pinins.	Copaiva- harz.
	(<i>Blanchet u. Sell.</i>)	(<i>J. L., Trommsd.</i>)	(<i>Rose.</i>)	(<i>Rose.</i>)
Kohlenstoff	80,04 — 79,27	— 79,74 — 79,66	— 79,27	— 79,26
Wasserstoff	10,01 — 10,15	— 9,82 — 9,82	— 10,36	— 10,15
Sauerstoff	9,95 — 10,58	— 10,44 — 10,52	— 10,37	— 10,59
	100,00 — 100,00	— 100,00 — 100,00	— 100,00	— 100,00

Wenn wir für die Formel des Terpentins zwei oder die des Copaivaöls ein Atom Sauerstoff ohne Hinwegnehmen von Wasserstoff hinzurechnen, so würden die daraus entstehenden Harze zusammengesetzt seyn aus:

	in 100 Th.
10 At. Kohlenstoff . . .	79,28
16 — Wasserstoff . . .	10,34
1 — Sauerstoff . . .	10,37

Man beobachtet aber leicht, daß in den analysirten Harzen constant weniger Wasserstoff erhalten worden ist, als die Theorie voraussetzt, und da man weiß, daß in den Wasserstoffbestimmungen in der Regel etwas mehr Wasserstoff erhalten wird, als zur Zusammensetzung der analysirten Materie gehört, so läßt sich hieraus kein anderer Schluß ziehen, als daß die Harze, wenn auch durch Oxidation aus den Oelen entstehend, dennoch keine einfache Oxide des Oels sind, sie sind entstanden, indem eine gewisse Menge Wasserstoff aus dem Oele austritt, welcher durch Sauerstoff ersetzt wird.

Die wahre Formel für das Colophonium würde demnach seyn $C_{10}H_{14}O$ oder, wenn man das von *H. Rose* gefundene Atomgewicht der Berechnung seiner Formel zu Grunde legt, $C_{40}H_{56}O_4$. Mit der Analyse stimmt sehr genau die Formel $C_{40}H_{60}O_4$. Nach der letzteren würden aus 2 Atomen Terpentins $2C_{20}H_{32} = C_{40}H_{64}$ hinweggenommen 4 At. Wasserstoff, diese wären ersetzt durch 2 At. Sauerstoff, $C_{40}H_{60}O_2$, und dieses neu entstan-

dene Oxid hätte sich mit zwei weiteren Atomen Sauerstoff zu Pinin- und Sylvinsäure vereinigt, ähnlich also wie es bei dem Uebergang des Aldehyds in Essigsäure geschieht. Wenn man von dieser Thatsache einen Schluss rückwärts auf die Constitution des Terpentins macht, so ist klar, daß es den Wasserstoff in zwei Formen gebunden enthält, eine gewisse Menge ist ersetzbar durch Sauerstoff, eine andere Portion ist unter gewöhnlichen Umständen nicht oxidirbar. Die Formel, welche diese Constitution ausdrückt, würde seyn $C_{20}H_{50} + H_2$.

Diese Formel giebt in einem gewissen Sinne eine Vorstellung für seine Eigenschaft, sich mit Wasserstoffsäuren zu verbinden; es ist die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten Radikals, fähig, mit Wasserstoffverbindungen einfacher Radikale sich zu verbinden.

Der von *Wiggers* erhaltene Terpentincamphor (siehe S. 436), von dem es ungewiß ist, in welchen Beziehungen er zu den von *Blanchet & Sell* und *Dumas* analysirten kristallinischen aus Terpentinsöl darstellbaren Materien steht, bildet sich offenbar durch den Einfluß des Sauerstoffs der Luft oder der Salpetersäure, und man kann kaum daran zweifeln, daß er das Hydrat eines neuen, durch Hinwegnahme von Wasserstoff und Zutritt von Sauerstoff entstehenden Oxids, also kein Hydrat des Terpentinsöls ist. Wenn das Terpentinsöl überhaupt die Fähigkeit besäße, eine Verbindung mit Wasser einzugehen, so sollte man voraussetzen, daß bei der Zersetzung des sälzsauren Terpentinsöls durch Kalk sich dieses Hydrat bilden müsse. Während die Salzsäure sich mit dem Kalk vereinigt, entsteht Chlorcalcium und Wasser, und im Entstehungsmomente findet sich dieses Wasser in Berührung mit dem freiwerdenden Oel; allein obwohl sich hier alle Bedingungen zu seiner Bildung vereinigen, so bemerkt man keine Spur von entstehendem Terpentinsölhydrat. Diese Körper bedürfen mithin einer genaueren Untersuchung.

§. 200. Die Harze kommen, wie oben erwähnt, zum Theil in Verbindung mit flüchtigem Oel vor, sie werden aus den natürlichen Balsamen durch Kochen mit Wasser, so lange noch Oel übergeht, im Rückstande rein erhalten. Aus Terpentins erhält man auf diese Weise den gekochten Terpentins (Terebinthina cocta), welcher, bis zur Entfernung alles Wassers geschmolzen, Colophonium (Geigenharz) heißt.

§. 201. Man unterscheidet *Hartharze* und *Weichharze*. Die Hartharze sind fest, hart und spröde, im reinsten Zustande sind sie farblos, im gewöhnlichen hingegen durch fremde Materien gelblich oder braun gefärbt, in der Regel sinken sie in Wasser zu Boden, sie sind Nichtleiter der EE. und werden beim Reiben negativ elektrisch. In reinem Zustande sind sie geruchlos, viele verdanken einer kleinen Menge flüchtigem Oel einen Geruch, der namentlich beim Erwärmen bemerkbar wird. Die in Wasser unlöslichen sind geschmacklos, manche schwerlösliche Harze schmecken bitter oder scharf; viele Harze gehen mit Wasser Verbindungen ein (Hydrate), ziehen Wasser aus der Luft an und werden weich und zähe.

In heißem Wasser werden die Harze weich, knetbar, zähe und klebend, und lassen sich in lange dünne Fäden ausziehen; sie schmelzen selten vollkommen in siedendem Wasser, und bedürfen dazu einer höheren Temperatur; sie sind nicht flüchtig, leicht in höheren Temperaturen entzündlich, sie brennen mit stark rufsender Flamme. Durch trockne Destil-

lation liefern sie brennbare Gase und flüssige leichtentzündliche flüchtige Flüssigkeiten, sie hinterlassen eine poröse Kohle im Rückstand. Durch Salpetersäure liefern sie Oxalsäure und eine Reihe nicht untersuchter Oxidationsprodukte.

Die in der Natur vorkommenden Harze sind häufig Gemenge von mehreren in ihrem Verhalten ungleichen Harzen.

Als Hauptcharakter aller Harze wird gewöhnlich ihre Fähigkeit angesehen, sich in Alkohol zu lösen, in dieser Löslichkeit stehen sie aber weit auseinander. Manche davon lösen sich in gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit, andere nur beim Sieden, andere, wie Copal, sind nur sehr wenig löslich in kaltem und heißem Alkohol.

Aus der weingeistigen Lösung lassen sich mehrere Harze in regelmäßigen Kristallen erhalten; durch Zusatz von Wasser werden die weingeistigen Harzlösungen milchig gefällt.

Viele Harze sind in Aether löslich, andere werden davon nicht aufgenommen; sie lösen sich in fetten und flüchtigen Oelen, die meisten lösen sich in Schwefelkohlenstoff. Durch ihr Verhalten gegen Alkalien unterscheiden sie sich wesentlich von einander. Eine gewisse Anzahl von Harzen röthen in ihrer weingeistigen Lösung die Pflanzenfarben, alle diese Harze sind mehr oder weniger starke Säuren, fähig die Basen zu neutralisiren und mit Metalloxiden überhaupt Verbindungen einzugehen; eine zweite Klasse röthet das Lackmuspapier in ihrer alkoholischen Auflösung nicht, und läßt sich nicht mit Metalloxiden verbinden (kristallinisches Elemiharz).

Diejenigen Harze, welche den entschiedensten Charakter als Säuren besitzen, zerlegen beim Sieden die kohlen sauren Alkalien, lösen sich leicht in Aetzlaugen, ihre weingeistige Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak nicht gefällt, und der durch Wasser entstandene Niederschlag ist vollständig in Ammoniak löslich. Die weingeistige Lösung der nicht sauren Harze wird durch Ammoniak zu einem weissen Magma gefällt.

Die weingeistige Lösung der sauren Harze fällt, mit Ammoniak versetzt, Silbersalze kristallinisch, der Niederschlag ist löslich in einem Ueberschuss von Ammoniak; die nicht sauren Harze bringen unter diesen Umständen keinen Niederschlag hervor.

Die Verbindungen der sauren Harze mit Alkalien heißen *Harzseifen*; sie unterscheiden sich wesentlich von den Seifen der fetten Säuren dadurch, daß sie durch Kochsalz aus ihren wässerigen Auflösungen nicht geschieden werden können, und im concentrirten Zustande keinen Seifenleim bilden, ihre Auflösungen schäumen übrigens ähnlich wie Seifenwasser; in starker Kalilauge sind die Harzseifen unauflöslich (wie die Colophonseife) oder löslich (wie die Guajakseife).

Sylvinsäure.

Synonyme: Beta-Harz des Colophon (*Berzelius*), kristallisirbares Harz des Colophon (*H. Rose*). Formel: $C_{20}H_{30}O_2$ (*Trommsdorff*), $C_{20}H_{32}O_2$ (*H. Rose*).

Die Sylvinsäure wurde von *Unverdorben* im Colophon entdeckt. Sie kommt mit der Pininsäure vereint darin vor und ist damit, so wie mit dem Terpentinoil, im gewöhnlichen Fichtenterpentin enthalten.

Darstellung. Gepulvertes käufliches Colophon wird mit 60procentigem Weingeist angerieben, so lange bis es sich gänzlich in demselben zertheilt hat. Aus der entstandenen trüben Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit die unreine Sylvinsäure als gelbe Flocken ab, die von der darüber stehenden braunen Flüssigkeit getrennt und noch einigemal mit 60procentigem Weingeist ausgewaschen werden. Diese noch sehr unreine Säure wird nach *Trommsdorff* in heissem 80procentigem Weingeist gelöst, und der siedend heissen Auflösung so viel Wasser zugesetzt, daß sich ein Theil des Harzes abscheidet. Es sinkt in Gestalt brauner Tropfen zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit weit heller erscheint und noch heifs vom niedergefallenen Harz getrennt, beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Man trennt die noch gelb gefärbten Kristalle von der Mutterlauge, löst sie wieder in 80procentigem Alkohol, schlägt abermals einen Theil des Harzes mit Wasser nieder und läßt aus der vom Harze abgegossenen Flüssigkeit die Sylvinsäure kristallisiren. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, muß man diese Operation noch ein- oder zweimal wiederholen.

Die Sylvinsäure kristallisirt nach *Trommsdorff* aus einer nicht zu concentrirten heissen Auflösung beim Erkalten in grossen, zu Büscheln vereinigten rhombischen Tafeln, die meistens so dünn sind, daß sich die Seitenflächen nicht deutlich erkennen lassen, nach *Unverdorben* sind es vierseitige rhombische mit 4 Flächen zugespitzte Prismen. Sie schmelzen bei 152° , werden aber erst in etwas höherer Temperatur vollkommen flüssig. Bei 100° getrocknet erleiden sie durch Schmelzen keinen Gewichtsverlust. In wasserfreiem Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf, die Lösung röthet Lackmus; sie löst sich in fetten, ätherischen und brenzlichen Oelen; bei der trocknen Destillation wird sie zerlegt. Die Sylvinsäure verbindet sich mit Basen zu sylvinsäuren Salzen, die sich in Aether und wasserfreiem Alkohol lösen. Die sylvinsäure Talkerde ist in Alkohol löslich, wodurch sich diese Säure von der nachfolgenden Pininsäure unterscheidet.

Pininsäure.

Synonyme: Alpha-Harz des Colophon (*Berzelius*), nichtkristallisirbares Harz des Colophon (*H. Rose*). — Entdeckt mit der vorigen von *Unverdorben* im Colophon; Zusammensetzung ermittelt von *Blanchet & Sell*, *J. L.* und *H. Rose*. — Formel: $C_{20}H_{30}O_2$ (*J. L.*).

Zerriebenes Colophon wird mit 72procentigem Alkohol erschöpft, der die Pininsäure löst und die Sylvinsäure zurückläßt. Die Lösung in Alkohol fällt man mit essigsäurem Kupfer; der Kupferniederschlag wird mit Salzsäure zerlegt, und die ausgeschiedene Pininsäure noch mehrmals mit Wasser ausgekocht.

Die Eigenschaften der Pininsäure sind, sowie ihrer Salze, denen der Sylvinsäure und sylvinsäuren Salze ähnlich, unterscheiden sich nur durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol, namentlich des Talkerdesalzes, was darin ganz unlöslich ist.

Colopholsäure.

Wenn man Pininsäure der trocknen Destillation unterwirft, bis ein Drittel übergegangen ist, so hat sich die übergegangene Pininsäure in eine neue Säure, die Colopholsäure oder das Gamma-Harz des Colophons von *Berzelius* verwandelt. Diese Säure unterscheidet sich von der Pininsäure

durch ihre braune Farbe, grössere Affinität zu den Salzbasen und Schwerlöslichkeit in 67procentigem Alkohol; ihre Salze gleichen denen der Pininsäure. Das gewöhnliche Colophon enthält verschiedene Mengen dieser Säure, verschieden nach der Temperatur, bei der es umgeschmolzen wurde und durch welche die Colopholsäure darin erzeugt wurde.

Pimarsäure, Pyromarsäure und Azomarsäure.

Laurent hat im Terpentia der *Pinus maritima*, wie er bei Bordeaux vorkommt, eine neue, mit den vorhergehenden Harzsäuren isomere Säure, die er *Pimarsäure* nennt, gefunden. — Das vom Terpentia dieser Pinus-Art getrennte Harz besteht fast ganz aus körnigen Kristallen, die mit einem Gemische von 5 Th. Alkohol und 1 Th. Aether ausgezogen und endlich aus kochendem Alkohol kristallisirt werden. Die Pimarsäure kristallisirt aus kochendem Alkohol in mikroskopischen 4 — 6seitigen Prismen, wird durch Schmelzen in Alkohol leicht löslich, somit in eine isomere Modification verwandelt und zeigt ihre übrigen Eigenschaften den vorhergehenden Harzsäuren ähnlich, so wie gleiche Zusammensetzung.

Durch die Destillation der Pimarsäure im luftleeren Raume erhält man die *Pyromarsäure*, die sich von der Pimarsäure durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol, durch die Form der aus dieser Auflösung anschliessenden Kristalle, in dreiseitigen Tafeln, ferner durch das in 4seitigen Prismen kristallisirende Bleisalz unterscheidet. Zusammensetzung gleich der Pimarsäure.

Die Kristalle der Pimarsäure werden bei längerem Aufbewahren undurchsichtig und gehen in die *amorphe Pimarsäure* über, die aus Alkohol nicht mehr kristallisirt, ohne ihre Zusammensetzung geändert zu haben. — Wird Pimarsäure vorsichtig mit Schwefelsäure gemischt und nach 24 Stunden durch Wasser wieder ausgeschieden, so hat sie ebenfalls die Eigenschaft verloren aus der alkoholischen Lösung zu kristallisiren, in ihre Zusammensetzung ist aber nach Laurent nahe ein Atom Wasser eingetreten, sie ist also zu *Pimarsäurehydrat* geworden.

Wird Pimarsäure längere Zeit mit viel Salpetersäure behandelt, so treten aus ihrer Zusammensetzung 4 Aequivalente Wasserstoff heraus, dafür nimmt sie aber 1 Aeq. Stickstoff und 6 Aeq. Sauerstoff auf und verwandelt sich in die *Azomarsäure*. — Wird Pimarsäure unter gewöhnlichem Druck destillirt, so zerlegt sie sich theilweise, es entsteht ein neuer indifferenten Körper, *Pimaron*, der nach Laurent ein Atom Wasser weniger als die Pimarsäure enthält und an der Luft nach und nach wieder eine solche Veränderung erleidet, daß er an Basen wieder gebunden werden kann.

Hierher gehören noch zwei Körper, die Fremy durch Destillation von Harz mit Kalkerde erhalten hat, die er *Resineon* und *Resinon* nannte und nach der Formel $C_{29}H_{46}O$ und $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt fand.

Die vorhergehenden Harzsäuren sind im Fichtenharz enthalten.

Fichtenharz (*Resina Pini*), Galipot zum Theil, von *Pinus sylvestris*, *Pinaster*, *Abies*, *Picea*, *maritima*. Weisliches oder gelbes, wenig durchscheinendes, von selbst ausfließendes, an der Luft erhärtendes Harz, zum Theil durch gelindes Schmelzen und Auspressen von anhängenden Unreinigkeiten befreit. **Weißes Harz** (*Resina alba*). Ist gewöhnlich noch zähe und riecht stark nach Terpentia, von ätherischem Oel herrührend. Schmilzt man es unter öfterm Zusatz von Wasser, welches wieder verjagt wird, unter Umrühren, so giebt es das *Pech*, auch *Schuster-* oder *Burgundisches Pech* (*Pix burgundica*) genannt. (Unter diesem Namen versteht man auch ein durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Galipot und 3 Th. Colopho-

nium erhaltenes Gemische.) Häufiger wird das Pech jedoch auf die Art erhalten, daß man den Theer abdestillirt und den Rückstand noch warm und flüssig in kaltes Wasser gießt. Der beim langsamen Schwelen von harzreichem Fichtenholz (Kienholz) zu Anfang erhaltene helle Theer liefert bei der Destillation Kienöl und als Rückstand *weißes Pech* (*Pix alba*), eine gelbräunliche undurchsichtige Masse. Der später erscheinende oder aus andern Holzarten erhaltene dunkle Theer liefert eine dunkelbraune Masse, *schwarzes Pech* (*Pix nigra*). Beide sind in der Kälte brüchig, erweichen aber in der warmen Hand, daß sie sich kneten und in lange Fäden ausziehen lassen, ohne viel anzukleben. Es sind Gemische von mehr oder minder Harz und den weniger flüchtigen Substanzen der trockenen Destillation. — Das *Schiffpech* (*Pix navalis*), auch zum Theil *Burgunder-Pech* genannt, gehört auch hierher; es wird auch durch anhaltendes Erhitzen des schwarzen Theers erhalten. — Der *gekochte Terpentin* ist weißgelb, durchscheinend, in der Kälte spröde; ein ziemlich reines Harz, enthält aber noch Wasser. Das *Colophonium*, welches daraus bereitet wird, ist entweder *hellbräunlichgelb*, im reinsten Zustande *blafsgelblich*, durchsichtig (*Colophonium album*), oder *dunkelbraun* (*Colophonium commune*), durchscheinend, in der Kälte spröde, leicht pulverisierbar, leicht schmelzend in der Hitze; fast geruch- und geschmacklos.

Wenn Colophon in einem eisernen Gefäße geschmolzen wird und man setzt demselben nach und nach in kleinen Portionen starke Kalilauge zu, so vereinigen sich beide unter heftiger Entwicklung von Wasserdampf zu einer brüchigen, harten, aufgeblähten Masse, die bei einem gehörigen Verhältniß Kali sich vollständig und ohne Rückstand in Wasser und in erhitztem Leinöl löst. Die wässerige Auflösung ist ohne alkalische Reaction, sie schmeckt bitter und dient in der Papierfabrikation anstatt Leim, um das Durchschlagen der Dinte zu verhüten. Eine gewisse Portion dieser Harzseife dem Buchdruckerfirnis zugesetzt, giebt ihm die Eigenschaft, weniger durchzuschlagen und mit schwacher Lauge sich leicht von den gebrauchten Lettern abwaschen zu lassen.

Das Colophon findet eine große Anwendung zur Leuchtgasbereitung, indem es bei der Glühhitze eine große Menge ziemlich reines Leuchtgas giebt. Es bilden sich hierbei noch Kohle und flüssige Kohlenwasserstoffe, welche später abgehandelt werden.

Der Terpentin findet außerdem noch in der Medicin und den Künsten Anwendung zu Pflastern, Firnissen und Kitten.

Copaivaharz (*Resina Bals. Copaivae*). Formel: $C_{20}H_{34}O_4$ (*H. Rose*). — Kommt im *Copaivabalsam*, mit einem flüchtigen Oele verbunden, vor. Es wird in Kristallen aus dem Copaivabalsam nach *Schweitzer* dargestellt durch Auflösen desselben in kaustischem Ammoniak, woraus durch freiwilliges Verdunsten die Kristalle anschießen. Durch Waschen mit Aether und Kristallisiren aus Alkohol erhält man das Harz ganz rein. Es kristallisirt in deutlichen, prismatischen (*G. Rose*), ungefärbten, durchsichtigen Kristallen, die sehr weich und an der Luft undurchsichtig werden. Sie sind in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich und verbinden sich mit Basen zu salzartigen Verbindungen. Seine Zusammensetzung, wie aus oben bemerkter Formel hervorgeht, ist gleich der des Colophons und Camphors. (*H. Rose*.)

Das Copaivaharz ist im Copaivabalsam enthalten, der aus den Arten der Copaifera in Westindien gewonnen wird. Der Copaivabalsam ist ölig, flüchtig, besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen bittern scharfen Geschmack. An der Luft verliert er seiner Geruch und wird hart. Mit Bittererde bildet er eine harte Masse. Der Copaivabalsam kommt mit fetten Oelen verfälscht vor, was man leicht erkennt, dafs er mit Wasser länger gekocht weich bleibt, während er, unverfälscht, ganz Colophon-ähnlich wird.

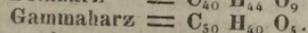
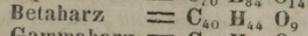
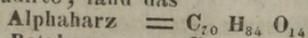
Elemiharz. Das käufliche Elemi ist durch kalten Alkohol in zwei Harze zu trennen. Das in kaltem Alkohol unlösliche kann aus heifsem kristallinisch erhalten werden. Es ist von weifser Farbe, die Lösung in Alkohol wirkt auf Pflanzenfarben nicht, Ammoniakflüssigkeit verwandelt sie in eine Gallerte, Blei- und Silbersalze geben keinen Niederschlag damit. Die Zusammensetzung beider Harze nach *H. Rose* ist gleich $C_{20} H_{52} O_2$.

Betulinarz. Entdeckt von *Lowitz*. Aus der mit Wasser erschöpften und getrockneten Birkenrinde wird das Betulin nach *Hefs* mit Alkohol ausgezogen, aus dem es in warzigen Massen anschiefst. Es ist ungefarbt, schmilzt bei 200° und riecht nach Birken; in einem Luftstrom ist es sublimirbar, geht mit Basen keine Verbindungen ein. Die Zusammensetzung ergab eine Beziehung zu Elemi, dessen Elemente es enthält $+ O + H_2 O$.

Animeharz. Kommt von *Hymenaea Courbaril*, einem in Westindien wachsenden Baume. Es bildet in reinem Zustande blaßgelbe Stücke von glasigem Bruch, riecht angenehm und erweicht schon im Munde. Kalter Alkohol zerlegt es wie das Elemi in zwei Harze, die dem siedenden Alkohol saure Reaction geben.

Euphorbiumharz. Wird aus *Gummi Euphorbium* auf ähnliche Weise wie das Elemi gewonnen, mit dem es nach *H. Rose* in allen Eigenschaften, selbst der Zusammensetzung, übereinkommt, nur dafs die alkoholische Lösung mit Ammoniak keine Gallerte giebt.

Benzoeharz. Aus dem verhärteten Saft des *Styrax Benzoin* auf Sumatra. Es besteht aus Benzoesäure, einem ätherischen Oele und aus drei verschiedenen Harzen, Alpha-, Beta- und Gammaharz, die man auf folgende Weise von einander trennt. Wird das Benzoeharz mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron im Sieden erhalten, so löst sich das Gammaharz auf, Alpha- und Betaharz bleiben ungelöst; behandelt man den ungelösten Rückstand mit Aether, so löst dieser das Alphaharz auf und es bleibt das Betaharz ungelöst. Aus der alkalischen Auflösung erhält man durch Zusatz einer Säure und durch Waschen des Niederschlags das Gammaharz rein. Sie theilen alle drei die gewöhnlichen Eigenschaften der Harze. — *Van der Vliet*, der die Zusammensetzung dieser 3 Harze, so wie ihre Darstellung studirte, fand das



Wie man aus diesen Formeln ersieht, enthalten das Beta- und Gammaharz zusammen die Elemente des Alphaharzes, oder es entsteht aus dem Alphaharz das Betaharz, wenn man die Elemente des Gammaharzes davon abzieht. *van der Vliet* hat durch Versuche gezeigt, dafs, wenn man das Kochen mit kohlensaurem Kali lange genug fortsetzt, alles Alphaharz verschwindet und nur Gammaharz im Kali gelöst und Betaharz ungelöst zurückbleibt. — Die Zusammensetzungen wurden aus den Bleiresinaten ermittelt.

Harze im Mecca-, Perubalsam und im Storax. — Diese drei Balsame bestehen zum großen Theil aus flüchtigem Oele, aus einem Harze, und die zwei letzteren enthalten noch Zimmtsäure (S. 93) und Benzoesäure. Die darin enthaltenen Harze sind außer ihren allgemeinen Eigenschaften noch wenig untersucht, und die Balsame, aus denen sie kommen,

sind hier nur erwähnt, weil alle drei in medicinischer Beziehung Anwendung finden.

Styracin. Von *Bonastre* zuerst dargestellt aus dem flüssigen Storax durch Destillation mit Aetzkali und Wasser. In reichlicher Menge erhält man es nach *Simon*, wenn man den Storax mit kohlensaurem Natron und Wasser destillirt, wobei das ätherische Oel (Styrol) mit dem Wasser übergeht. In der Retorte bleibt zimmtsaures Natron in der Flüssigkeit gelöst und eine bedeutende Menge Harz, die man durch Abwaschen soviel als möglich von noch anhängendem Salze befreit, dann in 18—20 Theilen kochendem Alkohol löst und nach dem Filtriren $\frac{2}{3}$ davon abdestillirt. Beim Erkalten des Rückstandes fällt das Styracin als kristallinisches Pulver heraus. Durch Waschen mit kaltem Alkohol befreit man es vollständig von noch anhängendem Harz, löst es dann in Aether, der eine geringe Menge einer Verbindung von Styracin mit Natron zurüchläßt, destillirt den Aether im Wasserbade ab und löst das reine Styracin nochmals in Alkohol, woraus es in schönen weissen, haarförmigen Kristallen beim freiwilligen Verdampfen anschießt. Es ist in 3 Th. kochendem und in 22 Th. kaltem Alkohol und schon in 3 Th. Aether von gewöhnlicher Temperatur löslich. Unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 50° , reagirt weder sauer noch alkalisch. Wird es in 6—8 Th. heissem Alkohol gelöst, so wird die Lösung beim Erkalten stark opalisirend, setzt man aber etwas Zimmtsäure oder auch concentrirte Essigsäure oder Schwefelsäure zu, so wird sie wieder klar, was anzudeuten scheint, dafs es sich mit Säuren verbinden kann, ohne sie jedoch zu sättigen. Es ist nach der Formel $C_{24}H_{22}O_2$ zusammengesetzt. — Mit Salpetersäure destillirt enthält das Destillat Benzoylwasserstoff und Blausäure, im Rückstande findet sich Benzoesäure, Picrinsalpetersäure und Harz, wie bei der Zimmtsäure. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert es bei der Destillation ebenfalls Benzoylwasserstoff. Durch Destillation mit Kalkhydrat erhält man ein mit dem Benzin und Cinnamomin procentisch gleich zusammengesetztes Oel, welches aber von beiden wesentlich verschiedene Eigenschaften zeigt. Destillirt man das Styracin mit concentrirter Aetzkalilauge, so erhält man ein schwerflüchtiges Oel, welches schwerer als Wasser ist, bei 220° siedet, in 30 Th. kochendem und 90—100 Th. kaltem Wasser löslich ist und von *Simon Styraçon* genannt wird. In der Retorte bleibt Zimmtsäure und Harz mit dem Alkali verbunden zurück. Am vortheilhaftesten gewinnt man das Styraçon, wenn man die bei der Destillation von flüssigem Storax mit Wasser zurückgebliebene Harzmasse mit concentrirter Aetzkalilauge übergießt und destillirt. Es geht dann zugleich mit dem Wasser über, welches dadurch milchig wird. Man erhält das Styraçon daraus als obenaufschwimmendes Oel, wenn man Kochsalz bis zur Sättigung in dem Wasser löst. Durch Rectification für sich wird es, nachdem es durch Chlorcalcium von Wasser befreit ist, vollkommen rein erhalten (*Simon*).

Guajakharz (Resina Guajaci). Von *Guajacum officinale* und *sanctum*, theils von selbst ausfließend, theils durch Ausbraten aus dem Holz erhalten, indem es an einem Ende angezündet und das am andern Ende ausfließende Harz gesammelt wird; theils mit Weingeist aus dem geraspelten oder gemahlener Holz und Rinde erhalten. — Das von selbst ausfließende Harz ist hell gelblichbraun, ins Grünliche, durchsichtig oder durchscheinend, giebt ein hellgraues, an der Luft grün werdendes Pulver. Das durch Ausbraten oder mit Weingeist erhaltene Harz ist meistens dunkelbraun, fast undurchsichtig; reinstes beschlägt ebenfalls mit einem grünlichen Staub. Es ist spröde, leicht pulverisirbar; anfangs geschmacklos, entwickelt aber später einen anhaltend kratzenden Geschmack. Schmilzt ziemlich leicht in der Wärme, und verbreitet dabei einen nicht unangenehmen Geruch. Das

Guajakharz färbt sich, in Berührung mit Luft, für sich und mit vielen organischen Substanzen blau. Dahin gehört arabischer Gummischleim, die frischen Wurzeln von *Althaea*, Meerrettig, Cichorien, Kartoffeln, Zwiebeln und viele andere frische Pflanzentheile. Diese färben die Guajaktinktur blau. Salpetrige Säure, Salpeterminaphta und versüßter Salpetergeist färben sie ebenfalls vorübergehend schön dunkelblau. Mit Blausäure vermischte Guajaktinktur färbt Kupfersalze vorübergehend blau. — Nach *Unverdorben* besteht das Guajakharz aus 2 verschiedenen Harzen, von denen eins in wässrigem Ammoniak leichtlöslich ist, welches die alkoholische Lösung des essigsauren Kupferoxids fällt, das andere damit eine theerartige Verbindung bildet, die nur in 6000 Theilen Wasser löslich ist und die alkoholische Lösung des essigsauren Kupferoxids nicht fällt. Dieses Harz verhält sich auch gegen Basen als Säure, und bildet damit salzartige Produkte. Außer salpetriger Säure färbt die geistige Guajakharzlösung auch Eisenchlorid stark blau. Sowohl durch Desoxidation als Oxidation wird die blaue Farbe zerstört. Mit Goldauflösung bildet die Guajakharzseife einen violetten Niederschlag (*Harzgoldsuboxid*), der sich in Kalilauge mit purpurrother Farbe auflöst; ähnliche Verbindungen geht es mit Kupferoxid und Silberoxid ein. Es liefert durch trockene Destillation, Rectificiren des flüssigen Theils mit Kali und nochmaliges Destilliren mit Schwefelsäure zweierlei farblose Oele: ein *flüchtigeres*, leichter als Wasser, und ein *minder flüchtiges*, das schwerer als Wasser ist. — Nach *Buchner* ist das reine Guajakharz zwar geschmacklos, allein das natürlich vorkommende und künstlich erhaltene enthält den kratzenden Bestandtheil, und verdankt diesem wohl mit seine medicinische Wirkung. — Nach *Trommsdorff* enthält die Guajak-Rinde ein dunkelbraunes, geruchloses und anfangs geschmackloses, später etwas brennend schmeckendes Harz, welches weder an der Luft noch durch die oben angezeigten Substanzen sich blau färbt. Dagegen enthält das Holz ein geschmackloses Harz, das die angezeigte Färbung erleidet. Den kratzenden Geschmack verdankt das Guajakharz einem eigenthümlichen kratzend-bittern sogenannten Extractivstoff (Guajacin), der viel reichlicher in der Rinde als in dem Holz enthalten ist. — Auf Beimischung von Colophonium prüft man das Harz nach *Schaub* und *Bucholz*, indem die geistige Lösung desselben mit Wasser vermischt und der milchigen Flüssigkeit so lange Aetzkalilösung zugesetzt wird, bis sie sich aufhellt; setzt man jetzt noch mehr zu und die Flüssigkeit bleibt hell, so war das Harz frei von Colophonium; im Gegentheil wird ein Niederschlag entstehen von Colophoniumseife. — Das Guajakharz wird innerlich in Pulverform und Pillen gegeben; in Mixturen mit arabischem Gummischleim, wo bei anhaltendem Reiben eine blaue Farbe entsteht. In Weingeist gelöst, ohne oder mit Ammoniak (*Tinct. guajaci simplex et ammoniata*); als *Guajakharz-Seife*.

Guajakseife (*Sapo Guajacinus*). Man bereitet sie, indem so viel gepulvertes Guajakharz in erhitzte Kalilauge getragen wird, als diese aufnimmt. Die kolirte Flüssigkeit wird in gelinder Wärme zur Pillenmasse-Consistenz verdampft. — Dunkelbraune, ins Grünliche sich neigende Masse, von scharfem, alkalischen und kratzenden Geschmack und Geruch nach Guajak. — Leicht in Wasser und Weingeist löslich. Wird in Pillenform verordnet.

Gummilack-Harz. Aus mehreren *Ficus*-Arten, so wie aus *Zicyphus Jujuba*, quillt durch den Stich eines Insects, *Coccus ficus*, ein milchiger Saft aus, der erstarrt obigen Namen trägt. Dieses Harz kommt unter den Namen *Stocklack*, *Körnerlack* und *Schellack* im Handel vor. Darunter

ist das Schellack das reinste. Alle drei Sorten bestehen aber ausser 70—90 Proc. Harz noch aus einem rothen Farbstoff, Wachs und Pflanzenleim. — Das Harz des Gummilacks wird mit Alkohol ausgezogen. Aus der Auflösung abgeschieden ist es braun, hart, spröde. Es wird wieder durch Alkohol in mehrere Bestandtheile zerlegt, deren Zusammensetzung nicht untersucht ist. Es löst sich in Alkali und dadurch auch in Wasser. Die Auflösung in Alkohol giebt, mit Terpentin und Mastix vermischt, einen vielgebrauchten Firniß. *Unverdorben* hat in dem Gummilack mehrere Substanzen gefunden, nemlich: ein in Alkohol und Aether lösliches Harz, ein in Alkohol lösliches aber in Aether unlösliches Harz, ein in kaltem Alkohol wenig lösliches Harz, ein kristallisirbares Harz, ein in Alkohol und Aether lösliches, in Steinöl aber unlösliches Harz, ferner noch fette Säuren, Wachs, Farbestoff und Extractivstoff.

Dammharz. In neuerer Zeit kommt unter diesem Namen ein Harz aus einem unbekanntem Baume Ostindiens, das farblos durchsichtig, geschmack- und geruchlos, in ätherischen und fetten Oelen vollkommen löslich ist, und damit einen Firniß giebt, der dem Mastix noch vorgezogen wird. Auf ähnliche Weise wie aus den übrigen sauren Harzen hat man zweierlei Harze daraus dargestellt, die noch nicht näher untersucht sind.

Mastix. Aus dem Stamme der *Pistacia Lentiscus* der griechischen Inseln wird dieses Harz durch Einschnitte gewonnen. Es kommt in kleinen, gelben, durchsichtigen, besonders beim Erwärmen wohlriechenden Körnern vor. Es besteht ebenfalls aus zwei durch Alkohol trennbaren Harzen, die nicht näher untersucht sind. Der in Alkohol lösliche Theil wurde auch *Masticin* genannt.

Drachenblut-Harz. Kommt vorzüglich aus dem Baume *Dracena Draco*, so wie aus den Früchten des *Calamus Rotang*. Es ist braun, im Striche roth, geschmack- und geruchlos, löst sich leicht in den Lösungsmitteln der Harze, hat keine sauren Eigenschaften und wird benutzt, um Harzfirnissen eine rothe Farbe zu geben. *Melandri* hat den in Schwefelsäure unlöslichen Bestandtheil desselben *Dracenin* genannt.

Sandarac. *Juniperus communis* der wärmeren Zonen giebt dieses wohlriechende Harz; das sich analog den übrigen sauren Harzen verhält, und von *Unverdorben* in 3 Harze getheilt wurde. Es wird zu Pflastern, Salben, Firnissen und auf Papier eingerieben gebraucht, um das Zerfließen der Dinte zu hindern.

Takamahaka. Ein den vorigen ähnliches, wohlriechendes Harz, das die gewöhnlichen Eigenschaften der Harze theilt, nicht bloß von Alkohol und Aether, sondern auch von Alkalien gelöst wird.

Ladanum. Ein von den Inseln des Archipelagus vom *Cistus creticus* kommendes Harz, das in spiralförmig gedrehten Kuchen zu uns kommt. Es ist braun, weich, wohlriechend.

Pastoharz. Ein Harz, das nach *Boussingault* von den Indianern gebraucht wird, um Holz undurchdringlich für Wasser zu machen. Es besteht nach der Analyse dieses Chemikers aus C_7H_8O und steht somit mit Elemi und Copaiva in einiger Beziehung.

Palmwachs-Harz. Von *Boussingault* aus dem Palmwachs ausgezogen und untersucht. Palmwachs wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, der das Harz auflöst und das Wachs ungelöst läßt. — Nach dem Abdampfen des Alkohols bleibt ein gelbliches Harz, das bei 100° schmilzt, in heißem Alkohol löslicher als in kaltem ist, und sich in Aether und ätherischen Oelen löst.

Jalappenharz (Resina jalappae). Aus der Wurzel von *Convolvulus (Ipomaea) Jalappa* zu erhalten. Festes, sehr sprödes, leicht zerreibliches Harz, von graugelber Farbe (nach *Martius* wird es durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit thierischer Kohle, Niederschlagen des Filtrats mit Wasser und Auswaschen, blafs gelb erhalten),

wenig durchscheinend, fast geruchlos, anfangs geschmacklos, dann ein aphaltendes Kratzen im Halse erregend (das gereinigte schmeckt weniger scharf); *drastisch wirkend*. — Das gewöhnliche besteht nach *Cadet* aus einem in Aether unlöslichen und darin löslichen Harz, letzteres wird ihm durch erwärmten Aether entzogen. In Salpetersäure löst es sich in der Kälte leicht auf, ohne Gasentwicklung. Nach *Buchner* und *Herberger* besteht das Jalappenharz ebenfalls aus einem basischen, *Jalappin*, welches ganz farblosdurchsichtig ist, in Aether völlig unlöslich, und mit Säuren chemische (salzartige) Verbindungen eingeht (?), und einem braunen scharfbitterlichen, das gegen Basen schwachsaure Eigenschaften zeigt. — *Prüfung des Jalappenharzes*: Es muß hart, leicht brüchig seyn, in Wasser ganz unlöslich; an kalten Aether fast nichts Lösliches abgeben (Verfälschung mit Guajakharz). — Wird in Pulverform, mit Mandeln abgerieben, in Pillenform, gelöst in Weingeist, als Jalappenseife u. s. w. angewendet.

Dem Jalappenharz fast gleich sind die Harze von *Convolvulus arvensis*, *Sepium*, *Turpethum* und *Mechoacanna*.

Ein ähnliches Harz enthält das *Scammonium* (und *Convolvulus Soldanella*), welches aber nach den Versuchen von *Planche* fast geschmacklos und in Aether leichtlöslich seyn soll. Salpetersäure färbt es gelb, ohne viel aufzulösen; es entwickelt sich Salpetergas.

Das *Biebereitharz* (*Castoreum-Resinoid*) gehört noch hierher: Ein dunkelbraunes, hartes, bitter und scharf schmeckendes Harz. Etwas löslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist, unlöslich in absolutem Aether, aber löslich in gewöhnlichem.

Copal (*Gummi-Copal*). — Gewöhnlich leitete man den Copal bisher von *Rhus copallinum* ab. Nach neuern Nachrichten von *v. Martius* und *Hayne* soll er aber von mehreren Arten *Hymenea*, *Trachylobium* und *Vouapa* kommen. Er hat jedoch zu viel Analoges mit dem Bernstein, als daß er nicht ohne Art Erdharz seyn sollte. Wahrscheinlich kommt er von denselben Bäumen, die auch *Anime-* und *Dammar-Harz* liefern, und ist nur durch Einwirkung von Luft und Wasser etwas verändert. — Es ist ein blafgelbes, durchsichtiges, bis bräunlichgelbes, durchscheinendes, hartes, klingendes Harz, jedoch weniger hart und zähe als Bernstein. Kommt in unregelmäßigen, meistens abgerundeten, aufsen rauhen Bruchstücken, zuweilen in kugeligen Stücken (*Kugel-Copal*) vor, von 1,045 bis 1,139 spec. Gew. Geschmack- und geruchlos, ohne Zerlegung unschmelzbar, liefert durch trockene Destillation keine Bernsteinsäure. In wässrigem Aetzkali ist der Copal in der Wärme auflöslich und scheidet sich hiebei in zweierlei Harze, von denen das eine in der Kälte gelöst bleibt, das andere trüb und gallertartig wird. In absolutem Alkohol sehr wenig löslich, seine Löslichkeit wird vermehrt, wenn man ihn, gepulvert, mehrere Monate an einem luftigen Ort liegen läßt, desgleichen vermehrt ein Zusatz von Camphor seine Löslichkeit. Oder man befeuchtet das Pulver nach *Berzelius* mit Ammoniak in einem verschlossenen Gefäß, wodurch es nach und nach zu einer gelatinösen Masse aufschwillt; dieser setzt man nach und nach in kleinen Portionen Alkohol unter Erwärmen zu, wo er zu einem wasserklaren Firnis sich auflöst, der beim Aufstreichen einen undurchsichtigen weißen Ueberzug hinterläßt; beim Erwärmen wird er aber klar und glänzend. — In Aether schwillt der Copal stark auf und ist dann vollstän-

dig darin löslich. Die erhitzte aufgequollene Verbindung löst sich leicht in heißem (nicht kaltem) Alkohol, den man in kleinen Mengen zusetzen muß (*geistige Copalfirnisse*). Rosmarinöl löst ihn ziemlich auf, weniger Terpentinöl. (Ueberhaupt verhalten sich die Copalsorten oft sehr verschieden in ihrer Löslichkeit.) Der geschmolzene (etwas veränderte) Copal wird zu gewöhnlichem Copalfirniss verwendet. Man erhitzt in erbsengroße Stücke zerschlagenen Copal in einer dünnen Glasflasche über Kohlenfeuer vorsichtig, bis er geschmolzen ist, *ohne braun zu seyn*, setzt dann in kleinen Antheilen Terpentinöl, das so weit erhitzt wurde, dafs man es kaum in der Hand leiden kann (aber nicht stärker), hinzu, wo, wenn die rechte Hitze getroffen wurde, der Copal sich schnell zu einem fast farblosen Firniss löst, im Gegentheil coagulirt er und bleibt ungelöst. Nach *Unverdorben* besteht der Copal aus nicht weniger als 5 verschiedenen Harzen und einer Spur ätherischen Oels.

Torfharz. Mulder hat aus den niederländischen Torfarten vier bis sechs Harze ausgezogen und ihre Zusammensetzungen ermittelt. Der friesländische Torf enthält:

Alphaharz	=	C ₃₀ H ₈₀ O ₉
Betaharz	=	C ₇₇ H ₁₅₄ O ₉
Gammaharz	=	C ₁₀₄ H ₁₈₈ O ₉
Deltaharz	=	C ₁₅₁ H ₂₄₂ O ₉
der leichte friesische Torf höherer Gegenden:		
Ahplaharz	=	C ₅₅ H ₅₆ O ₃
Ammagharz	=	C ₉₀ H ₁₆₈ O ₆ .

Das Harz der *Pappelknospen* (oder vielmehr die Knospen) von *Populus nigra* ist officinell. Durch Auspressen oder Ausziehen mit Weingeist erhalten ist es weichklebrig, von grünlich- oder bräunlich-gelber Farbe und starkem angenehmen Geruch nach Storax. An der Luft trocknet es nach und nach (durch Verlust an Oel und Wasser) vollständig aus.

Von officinellen Pflanzentheilen enthalten die *Myrrhe* (neben einem in Aether unlöslichen geschmacklosen Hartharz) ein röthlichgelbes, weiches, klebriges, sehr bitteres Harz, — *Senega* ein rothbraunes, schmieriges, in Weingeist und Aether leicht lösliches Harz von bitterm, wenig scharfem Geschmack. — Aus *Lycopus europaeus* zog Geiger ein bläselgelbes Harz (?), welches anfangs weich war, an der Luft nach und nach austrocknete, fest und brüchig wurde, sehr bitter schmeckt, in Wasser weich und klebrig wird, darin etwas löslich ist und ihm seinen bitteren Geschmack mittheilt. Leichtlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Alkalien. Gehört vielleicht eher den Bitterstoffarten an. Dahin gehört auch das Harz (?) von *Galeopsis villosa*; doch schmeckt dieses zugleich eigenthümlich reizend.

Das *Bisamharz* gehört noch hierher. Gelbbraunes, etwas weiches klebendes Harz, von schwachem Bisamgeruch und widerlich bitterm Geschmack; leichtlöslich in Weingeist und Aether; kaum löslich in Aetzkalklösung. Ertheilt dem Bisam den bitteren Geschmack.

Harzhaltige Pflanzen und Pflanzentheile sind ferner noch:

Violenwurz, von *Iris florentina*. Braungelbes, schmieriges, sehr scharfes und brennend schmeckendes Harz. — *Schwarzer Pfeffer*, *Piper nigrum*. — *Spanischer Pfeffer*, von *Capsicum annum*. Aeuferst scharf und brennend schmeckendes Weichharz (*Capsicin*). — *Bibernell* (die Wurzel von *Pimpinella saxifraga*). Braun, von Extractconsistenz, scharf und kratzend schmeckend. — *Nieswurz*, von *Helleborus hyemalis* (und niger etc.). Aeuferst scharf und brennend schmeckendes Weichharz (soll kristallisationsfähig seyn?). — *Falkkrautblumen*, *Arnica montana*. Grünlich oder bräunlichgelbes, scharf und bitteres Harz. — *Bertramwurz*, von *Anthemis Pyrethrum*. Weiches, sehr brennend scharfes Harz. Erregt Speichelfluss. Auch diese sogenannten Weichharze erhalten vielleicht besser

ihre Stellung unter den Extractivstoffarten. — *Seidelbastharz*, von *Daphne Mezereum*, *alpina* u. s. w. Grünes, weiches (nach C. G. Gmelin und Bär hartes) Harz von auferordentlicher Schärfe. Nach Gmelin und Bär soll die Schärfe von einem fetten Oel herrühren, nach Vauquelin von einem flüchtigen Oel; die Schärfe ist durch Harz fixirt. — *Acajouharz*. Aus den westindischen *Elephantenläusen* (von *Anacardium occidentale*) durch Auskochen der zerquetschten Nüsse mit Wasser, oder Behandeln derselben mit Alkohol, und Waschen des durch Destillation vom Weingeist befreiten Harzes mit heissem Wasser zu erhalten. Ein halbflüssiges, schön rothbraunes, klebriges Harz (Balsam) von äußerst scharfem ätzenden Geschmack; erregt, auf die Haut gebracht, leicht Blasen; die Wirkung ist lange andauernd. Scheint ein Gemische von Harz, Oel und einem eigenthümlichen, näher zu untersuchenden, scharfen Stoff zu seyn. — Wurde als Reizmittel auf die Haut vorgeschlagen.

Harz-Firnisse.

Um Gegenstände von Holz, Metall etc. mit einem dünnen Ueberzug zu versehen, der sie vor der Einwirkung der Luft und des Wassers schützt, der ihnen eine glatte, glänzende Oberfläche giebt, hat man von jeher die verschiedenen *Firnisse* angewendet. Man unterscheidet *Oel-* und *Harz-Firnisse*. Die ersteren beruhen auf der Eigenschaft einer Klasse von *fetten Oelen* (trocknenden), in dünnen Schichten auf Körper aufgetragen zu einem festen elastischen, für Wasser undurchdringlichen Ueberzug zu erstarren. Die zweiten oder Harz-Firnisse, die sich hieher beziehen, bestehen in Auflösungen von Harzen, welche auf die Oberfläche der Gegenstände in dünnen Schichten gebracht, durch das Verdunsten oder gleichzeitige Erhärten des Lösungsmittels, dieselben mit einer Harzschicht überziehen. Man unterscheidet *Weingeist-*, *Terpentin-* und *fette Firnisse*. Die ersten beiden haben ihren Namen von dem Lösungsmittel Weingeist oder Terpentinöl; die fetten Firnisse enthalten als Lösungsmittel der Harze Lein-, Mohn-, Nufsöl oder Leinölfirnis. Der Name *Lackfirnis* oder *Harzfirnis* übergegangen. Ein guter Firnis muß fest aufsitzen, nicht abspringen und rissig werden, die unterliegende oder mitgemengte Farbe nicht ändern und eines grossen dauerhaften Glanzes fähig seyn.

Zu Weingeist-Firnissen nimmt man ganz starken, mindestens 92procentigen Weingeist. Die Auflösung des Harzes wird befördert durch Beimischen von Glaspulver. Sie sind die glänzendsten aber auch sprödesten, was durch Zusatz von Terpentin vermindert wird. Die gewöhnlich dazu verwendeten Harze sind: Mastix, Sandarach, Schellack, Elemi, Copal. Eine Lösung von Schellack in Weingeist, die mit einem ölgetränkten Lappen eingerieben wird, ist der gewöhnliche *Tischler-Firnis*, oder *Politur*.

Dieselben Harze in *Terpentinöl* gelöst, geben geschmeidigere Firnisse, da das Terpentinöl selbst zu einem weichen Harz eintrocknet.

Copal- und Bernsteinharz lösen sich in Terpentinöl oder Leinöl in dem Zustande, wie sie im Handel vorkommen, nicht auf; um zu Firnissen zu dienen, werden sie in hohen Gefäßen von Thon oder Eisen bei raschem Feuer in Flufs gebracht, der vollkommen flüssigen Materie wird alsdann, auf 1 Pfund etwa zwei Unzen, heißer Leinölfirnis und wenn beide sich verbunden haben, ein dem Harz gleiches Gewicht warmes Terpentinöl in kleinen Portionen zugesetzt. Diese Auflösungen geben die dauerhaftesten und festesten Firnisse, doch sind sie nicht so farblos wie die vorhergehenden.

Die Firnisse werden nicht selten mit bestimmten Farben versehen, indem man sie mit Curcuma, Orlean, Gummigutt, Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Kupferoxid, Zinnober, Indigo, Berlinerblau, Chromgelb etc. roth, gelb, grün oder blau färbt, um mit diesen Farben die Oberfläche der zu firnissenden Gegenstände zu versehen.

Destillationsprodukte der Harze.

Die Harze in reinem Zustande einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher sie destilliren, werden alle theilweise oder ganz zerlegt. Sie geben im Allgemeinen gasförmigen Kohlenwasserstoff, flüssige Produkte, die auch größtentheils aus Kohlenwasserstoff in verschiedenen Verhältnissen bestehen, und rückständige Kohle. Diese Produkte sind vorauszusehen bei Körpern, die einen so großen Ueberschufs von Kohlenstoff und Wasserstoff über Sauerstoff haben. Die Destillationsprodukte der wenigsten Harze sind genau untersucht; alles, was wir darüber wissen, bezieht sich fast ausschließend auf das Colophonharz, das *Fremy*, *Pelletier* und *Walter* in dieser Beziehung untersuchten. Als Destillationsprodukt der Pininsäure ist schon früher die Colopholsäure erwähnt worden. Wenn man nach *Fremy* Colophon bei einer Temperatur destillirt, wo es gerade siedet, so geht nebst Wasser und etwa noch enthaltenem Terpentinöl, ein gelbes dickliches Oel über, welches geruch- und geschmacklos, durch Rectification selbst farblos wird, bei 250° siedet, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerlöslich und in Aether leichtlöslich ist. Es wird von Kali nicht angegriffen, von Salpetersäure oxidirt und von Bleioxid reducirt. *Fremy* hat dieses Oel *Resinein* genannt und folgende Zusammensetzung gefunden: $C_{26}H_{50}O_1$. — Nach *Pelletier* und *Walter* bilden sich bei der Zersetzung des Colophons bei der Rothglühhitze in den Gasapparaten, außer dem entweichenden Kohlenwasserstoffgas, mehrere sehr wasserstoffreiche Produkte.

Wenn nemlich Fichtenharz, bei seiner Anwendung zur Gewinnung des Leuchtgases, destillirt wird, so beträgt das rohe, den Kohlenwasserstoff begleitende Oel ungefähr 30 pCt. des angewendeten Harzes. Letzteres kommt unter dem Namen *tröckner Schiffstheer* (*brai sec*) im Handel vor. Das dunkelbraune Oel wird in einer großen Blase destillirt und die Produkte nach der Temperatur theilweise aufgefangen. Das erste Produkt, von den Fabrikanten *flüchtige Essenz* (*vive essence*) genannt, geht von $130 - 160^{\circ}$ über; dann folgt bei 280° ein Oel, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit *huile fixe* genannt wird; in der Zwischenzeit der Erzeugung beider Oele sublimirt etwas Naphtalin. Während der Destillation des fixen Oels steigt die Temperatur bis 350° , dann geht ein neuer, bräunlich-schwarzer oder blauer Körper über, der den Namen *fette Materie* (*matière grasse*) führt. In der Blase bleibt eine glänzende Kohle.

Die *flüchtige Essenz*, so wie sie aus der Fabrik erhalten wird, ist harnsteinroth, von starkem Geruch; sauer reagirend. Durch Destillation in einem Oelbade ließ sie sich in 4 Substanzen zerlegen, nemlich in 2, durch ihren Siedpunkt verschiedene, flüchtige Oele, in Naphtalin und in eine kleine Menge einer färbenden Substanz, die als theerartige Masse zurückbleibt.

Aus dem flüchtigeren, bei $130 - 160^{\circ}$ destillirbaren Oele wurde durch sehr oft wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure (15 — 20mal) und Kalilauge eine sehr leichte Flüssigkeit erhalten, welche nach 3maliger Destillation über Kalium sich auch damit nicht mehr veränderte. Sie heißt *Retinaphta*. Es ist eine vollkommen klare Flüssigkeit, von angenehmem an den einiger Labiaten erinnernden Geruch und leicht stechendem Geschmack; bricht stark das Licht; von constantem Siedpunkt bei 108° ; wird selbst bei -20° C. noch nicht fest. Aus den Resultaten dreier Analysen berechnet sich als einfachste Formel $= C_7H_8$, der Versuch gab 91,7 Kohlenstoff, 9,0 Wasserstoff, das spec. Gewicht des Dampfes $= 3,23$, nach obiger Formel berechnet 3,226.

Durch Einwirkung von trockenem oder feuchtem Chlorgas auf Retinaphta in der Siedhitze entsteht eine ölige, sehr schwere dichte Flüssigkeit, von gelbbrauner Farbe, sehr stechendem Geschmack und starkem meerrettigartigem Geruch; der Dampf reizt die Augen stark zum Thränen. Dieses Produkt hat große Aehnlichkeit mit dem Chlorbenzoyl; beide Verbindungen haben das nemliche Ansehen, spec. Gewicht und ähnlichen Geruch. Die Chlorretinaphta giebt aber mit Wasser keine Benzoesäure und

Salzsäure, da sie keinen Sauerstoff enthält. Mit Aetzkali verwandelt sie sich in Chlorkalium und in ein braunes, eigenthümlich riechendes Oel. Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $C_{14} H_{12} Cl_4$.

Brom bildet mit Retinaphta ein ganz analoges Produkt. — Mit Salpetersäure behandelt entwickelt sich Stickoxidgas, es bildet sich Blausäure, am Boden der Retorte setzt sich eine weiß körnige Substanz ab.

Bei der Destillation der flüchtigen Essenz bei einer höheren Temperatur geht, wie schon bemerkt, eine zweite ölarartige Substanz über. Aus dieser stellten *Pelletier* und *Waller* einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff dar, den sie *Retinyl* nennen.

Zur Reindarstellung des Retinyls muß es mehreremale destillirt werden, indem man jedesmal den ersten und flüchtigsten Antheil, der Retinaphta enthalten könnte, entfernt. Das so erhaltene Produkt wird öfter und hintereinander mit concentrirter Schwefelsäure und Aetzkalilauge behandelt, und nach jeder Behandlung mit Schwefelsäure destillirt. Letztere Operationen mit Schwefelsäure, wodurch das Naphtalin entfernt wird, dürfen jedoch nicht zu oft wiederholt werden, da das Retinyl selbst von der Säure angegriffen wird. Als letztes Reinigungsmittel wurde auch hier wieder Kalium angewendet, aber auch von diesem wird das Retinyl wieder angegriffen, daher sie auch nicht zu oft wiederholt werden darf.

In reinem Zustande ist das Retinyl vollkommen klar und durchsichtig, am Lichte unveränderlich, weniger beweglich als die Retinaphta, von 0,87 spec. Gew., siedet bei 150° und destillirt ohne Rückstand. Sein Geruch ist verschieden von dem der Retinaphta, der Geschmack viel stechender, etwas bitter. Sein Verhalten gegen Chlor und Salpetersäure, so wie seine Zusammensetzung, sind von der der Retinaphta verschieden. Die Analyse führte zur Formel $= C_9 H_{12}$, das spec. Gew. des Dampfes $= 4,244$ gefunden, nach der Formel berechnet $= 4,247$.

Das Retinyl löst, wie Retinaphta, Schwefel und Iod auf; die Produkte durch Chlor und Salpetersäure sind nicht näher untersucht.

Das (*huile fixe*) fixe oder opalisirende Oel, das bei 280° übergeht, ist bräunlichgrün, an den Rändern blau, opalisirend und oft sehr trübe. Nachdem es durch Gyps filtrirt, dem Sonnenlichte ausgesetzt und mit Aetzlauge behandelt ist, ist es so weit gereinigt, daß es zu Malereien an Gebäuden verwendet werden kann; es enthält aber dann noch Essigsäure, eine bituminöse Substanz, von welcher später bei der Untersuchung der fetten Materie die Rede seyn wird. Von allen diesen Substanzen durch den obigen ganz analoge Operationen und durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kali befreit, bildet es einen andern eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, von seiner ölarartigen Beschaffenheit *Retinol* genannt.

Der Siedpunkt des reinen Retinols liegt bei 238° ; da es nur über freiem Feuer destillirt werden kann, so zersetzt sich bei jeder Destillation ein kleiner Theil in Produkte, wovon das eine flüchtiger, das andere feuerbeständiger als das Retinol selbst ist; es läßt sich daher eine zwischen $236 - 240^\circ$ siedende Flüssigkeit schon als Retinol betrachten. Es ist eine klare, ölarartige, sanft anzufühlende Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack; färbt sich nicht am Lichte; spec. Gew. $= 0,9$. Die Analyse führte zur Formel $C_8 H_8$, das spec. Gew. des Dampfes $= 7,11$ gefunden, 7,29 berechnet.

Auf Papier bringt Retinol einen Fettfleck hervor, der nach einiger Zeit verschwindet; Kalium verändert sich nicht darin; wenn es Retinyl enthält, so schwärzt sich das Kalium. Es absorbirt mehrere Gasarten, namentlich schweflige Säure; es verbindet sich nicht mit Alkalien. Bei der Behandlung mit Chlor in der Siedhitze färbt sich das Retinol gelblichbraun; nach dem Erkalten hat man eine durchsichtige dicke Masse von schwachem Rosengeruch. Durch Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme auf das Retinol bildet sich weder Blausäure noch eine krystallinische Substanz, sondern eine ölige, stark gefärbte Flüssigkeit. Das Retinol verbindet sich mit fetten Körpern, Oelen und löst mehrere Harze auf.

Das letzte Produkt der Destillation, die sogenannte *fette Materie*, wurde *Metanaphthalin* (*Pelletier* und *Walter*) oder *Retisteren* (*Dumas*) genannt. Die Reindarstellung gelingt auf folgende Weise: Aus der fetten Materie werden erst durch gelindes Kochen die flüchtigen Kohlenwasserstoffe ausgetrieben, es destillirt dann bei verstärktem Feuer eine weisse oder pomeranzengelbe wachsähnliche Materie über, welche durch wiederholte Destillationen, Pressen zwischen Fließpapier, Auflösen in starkem Alkohol und wiederholte Behandlung der daraus erhaltenen Kristalle mit concentrirter Schwefelsäure rein erhalten wird. Man erkennt dies daran, wenn sich Schwefelsäure in der Kälte nicht mehr damit färbt.

Das Retisteren ist weifs, kristallinisch, ohne Geschmack, von schwachem, dem des Wassers ähnlichen Geruch; schmilzt bei 67°, siedet bei 325°. Es ist ganz unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem und absolutem Alkohol, daraus in Lamellen kristallisirend. Aether löst es noch leichter; Naphta, Terpentinöl und die obigen Kohlenwasserstoffe sind die besten Auflösungsmittel. Der Schmelz- und Siedpunkt, die Löslichkeit in Alkohol, Aether und Oelen charakterisiren das Retisteren hinreichend, um es von einigen andern brenzlichen Materien zu unterscheiden. So schmilzt das Paraffin bei 43°, das Naphtalin bei 79° und das Paranaaphthalin bei 180°.

Die Analysen gaben eine analoge Zusammensetzung mit Naphtalin, nemlich 93,7 Kohlenstoff, 6,9 — 6,5 Wasserstoff.

Das Retisteren verbindet sich nicht mit Alkalien; concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf, in der Hitze wird es davon verkohlt. Chlorgas zersetzt es im geschmolzenen Zustande unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure in eine grünliche, harzähnliche, nicht weiter untersuchte Substanz. Salpetersäure ändert es in eine oechergelbe, harzähnliche, nicht flüchtige Materie, während Paranaaphthalin bekanntlich mit Salpetersäure ein sublimirbares Produkt liefert.

Stickstofffreie organische, durch eigenthümliche Farben ausgezeichnete Verbindungen.

Farbstoffe.

Die Pflanzen und Pflanzentheile verdanken die mannigfaltigen Farben und Färbungen, die sie auszeichnen, der Gegenwart von bestimmten chemischen Verbindungen, die sich aus vielen darstellen und isoliren lassen. Diese Verbindungen heissen im Allgemeinen *Farbstoffe*; sie besitzen alle Arten von Farbentönen, die verbreitetsten sind roth, gelb und grün; in den meisten gefärbten Pflanzentheilen finden sich gewöhnlich zwei Farbstoffe und oft mehrere nebeneinander, die rothen sind meistens begleitet von gelben, was ihre Scheidung und Darstellung erschwert.

Das Verhalten der Farbstoffe gegen Lösungsmittel ist ausnehmend ungleich, manche davon lösen sich in Wasser, andere sind nur in Alkohol oder Aether löslich, alle besitzen die Fähigkeit sich mit Alkalien zu verbinden und ihre alkalischen Eigenschaften aufzuheben, sehr viele verbinden sich mit Säuren. An dem Licht und namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit erleiden sie eine Veränderung, sie werden unter Sauerstoffaufnahme zerstört, *gebleicht*. In einem auf 120 bis 200° erwärmten Luftstrom erleiden die meisten die nemliche Veränderung wie im Sonnenlicht. In alkalischen Flüssigkeiten gelöst wird ihre Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen und damit zerstört zu werden, ausnehmend befördert.

Ihre Verbindungen mit Alkalien besitzen meistens eine andere Farbe, als die Substanz für sich selbst, woher es kommt, dafs sie bei Berührung mit Alkalien augenblicklich ihre Farbe wechseln, die gelben Farbstoffe werden häufig braun, die rothen violett, blau oder grün. Einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen viele Farbstoffe, wenn sie mit Säuren zusammengebracht werden. Die dunkelrothen werden meistens heller roth, die blauen roth.

Sehr viele dieser Materien sind in dem Zustande, in welchem sie aus Pflanzentheilen dargestellt werden, in den lebenden Pflanzen nicht vorhanden. So ist die frische Krappwurzel gelb und wird erst durch eine Art von Gährung roth; das frische Fernambukholz ist, sowie das Campecheholz, gelb oder braungelb, beide werden erst an der Luft roth. Eine Abkochung von beiden Hölzern wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme dunkler und es entstehen bei hinlänglich langer Aussetzung an die Luft kristallinische gefärbte Substanzen, die sich in frischem Holze nicht nachweisen lassen. Diese Art von Farbstoffen verdankt ihre Farbe der Aufnahme einer gewissen Menge Sauerstoff, der sich ihnen durch Reductionsmittel, durch Schwefelwasserstoff und Zink, häufig entziehen läßt, wodurch sie farblos werden. In dieser Weise entfärbt der Luft preisgegeben, absorbiren sie den entzogenen Sauerstoff wieder und nehmen ihre frühere Farbe wieder an.

So giebt es eine Menge ungefärbter Substanzen, welche in Berührung mit Luft und Ammoniak Sauerstoff aufnehmen, wodurch neue, meistens stickstoffhaltige Farbstoffe entstehen, deren Bildung auf einer Oxidation und einer Aufnahme der Bestandtheile des Ammoniaks beruht. Diese Art von Farbstoffen, das Lackmus, Orcein, Phloridzein etc., werden in dem Anhang abgehandelt werden.

Andere farblose Materien, wie Gallus- und Gerbesäure, wenn sie in geringen Mengen in alkalischen Flüssigkeiten gelöst der Luft ausgesetzt werden, färben sich dunkelblau oder purpurroth. Ein Gallapfel in reines Wasser gehängt, was etwas kohlensauren Kalk oder Magnesia enthält, umgiebt sich mit einer grünen, blauen oder purpurnen, zuletzt schwarzen Zone, es entsteht durch Oxidation der Gerbe- oder Gallussäure, bei Gegenwart von Alkali, ein wahrer Farbstoff.

Alle Farbstoffe werden durch Chlor zerstört, mit der schwefligen Säure gehen die meisten ohne Zerstörung des Farbstoffs farblose Verbindungen ein, sie werden gebleicht. Wird die schweflige Säure durch eine stärkere Säure abgeschieden, oder durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure übergeführt, so erscheint die Farbe wieder. (Eine rothe Rose wird in schwefligsaurem Gas weiß, in verdünnter Schwefelsäure nimmt sie wieder ihre Farbe an, in Chlorwasser getaucht wird sie roth, sodann durch Zerstörung der Farbe wieder weiß.)

Zu Thonerde haben die meisten Farbstoffe eine ausgezeichnete Verwandtschaft, ebenso zu Zinnoxid und andern Oxiden, die in der Mitte zwischen Basen und Säuren stehen; diese Verbindungen heißen *Lacke* und dienen als Malerfarben. Die Thonerde-Lacke werden meistens dargestellt durch Auflösung des Farbstoffs in Alaunwasser und durch Fällung mit einem Alkali, wo die Verbindung des Farbstoffs mit Thonerde unlöslich niederfällt. Thonerdehydrat nimmt aus den meisten Farbstoffauflösungen den Farbstoff hinweg und verbindet sich damit. Vegetabilische Kohle, so wie Thierkohle, entfärben bei Gegenwart von freier Säure die meisten Farbstoffauflösungen, indem sie sich mit dem Farbstoff verbinden; Alkalien entziehen der Kohle den aufgenommenen Farbstoff.

1) Gelber Farbstoff.

Curcumagelb (Curcumin), aus der Wurzel von *Curcuma longa*. Um ihn im isolirten Zustande zu erhalten, zieht man nach *Vogel* und *Pelletier* die getrocknete Wurzel mit kochendem Alkohol aus, verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, der den reinen harzartigen Farbstoff löst. Er ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 40°, ist in Masse bräunlichgelb, gepulvert hochgelb, in Wasser fast unlöslich, durch alkalische Flüssigkeiten wird er leicht gelöst mit rothbrauner Farbe. Hierauf gründet sich die Anwendung des mit Curcuma gefärbten Papiers als Reagens auf Alkali. Verdünnte Säuren lösen das Curcumin nicht, machen seine Lösungen aber blasser; von mehreren concentrirten Mineralsäuren wird es aber mit carmoisinrother Farbe gelöst; Wasser schlägt es daraus in gelben Flocken nieder. Die alkoholische Lösung wird

durch in Weingeist gelöste Borsäure nicht verändert, beim Abdampfen aber setzt sich eine carmoisinrothe Verbindung ab. Die Curcuma wird in der Wollen- und Seidenfärberei angewendet. Auch in der Pharmacie und in der Kochkunst dient es als Färbemittel.

Gelbes Harz von Gummi Guttae. Von *Garcinia Gambogia* (*Gambogia Gutta L.*) oder *Stalagmites gambogioides M.* etc. Es beträgt 60 bis 90 pCt. nach *Christison*, *Braconnot* und *John* von dem Gummigutt, aus dem es durch Ausziehen mit Aether rein erhalten wird. Durch Verdampfen der Lösung erhält man es als eine hyacinthrothe Masse, die ein hochgelbes Pulver giebt. Es ist fast geruch- und geschmacklos, wirkt drastisch. In kaltem Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von kaustischem Kali wird es zu einer dunkelrothen neutralen Flüssigkeit aufgelöst. Die Verbindungen mit den Erden sind unlöslich, so wie die mit den Metalloxiden. Zinnoxidul giebt eine prächtig gelbe Verbindung; die mit Eisenoxidul ist braun, mit Kupferoxid grün. Chlor bleicht und zerstört seine Farbe. In Chlorwasser vertheilt und damit abgedampft liefert es eine blafgelbe, in Wasser unlösliche Substanz, welche chemisch gebunden Salzsäure enthält. Salpetersäure zersetzt es beim Kochen unter Bildung von Oxalsäure.

Orleangelb. Aus *Orlean* (*Orellin*, *Anotto*, *Roucou*), einem stark riechenden Farbstoff, der durch Kneten der Saamen von *Bixa Orellana* und *Metella tinctoria* mit Wasser aufgeschlemmt gewonnen wird. Man trocknet den *Orlean*, zieht ihn mit Alkohol aus und behandelt die zur Trockne verdampfte brandgelbe Lösung mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der Farbstoff als eine rothbraune, weiche, klebrige, in der Wärme schmelzende, in der Kälte nicht spröde werdende Masse zurück. Er ist schwerer als Wasser und darin nur wenig löslich. Auch durch Ausziehen des *Orlean* mit kaustischem Kali, wodurch man eine dunkelrothe Flüssigkeit erhält, und durch Uebersättigen dieser mit Säure wird der Farbstoff mit pomeranzengelber Farbe gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird er zuerst blau, dann grün, zuletzt violett. Salpetersäure verändert ihn bei Verdünnung in der Kälte nicht. Wird aber nur wenig concentrirte Säure zugesetzt, so wird das Gemenge zuerst grün, dann gelb und detonirt sehr leicht beim Erhitzen. Fette und flüchtige Oele färben sich rothgelb durch *Orlean*. — *Chevreul* fand zwei Farbstoffe darin; der eine ist gelb, in Wasser, Alkohol und wenig in Aether löslich und färbt mit Alaun gebeitzte Zeuge gelb. Der andere ist roth, wenig löslich in Wasser, leichtlöslich dagegen in Aether und Alkohol mit orangerother Farbe.

Carotin. Der aus den Möhren (*Daucus Carota*) zu erhaltende Farbstoff. Man zieht die getrockneten Möhren, oder das durch Erhitzen des frisch ausgepressten Saftes erhaltene Coagulum mit Aether aus, der den Farbstoff und fettes Oel aufnimmt. Nach dem Verdunsten der Lösung behandelt man den Rückstand mit kaustischem Ammoniak, wodurch das meiste Oel entfernt wird. Das zurückgebliebene Carotin wird wieder in Aether gelöst, dem man etwas Alkohol zusetzt. Beim freiwilligen Verdampfen schieft das Carotin in kleinen, rubinrothen, unter dem Mikroskope als 4seitige Tafeln erkennbaren Kristallen an. Man legt es auf Löschpapier und wäscht das noch anhängende Oel mit Ammoniak ab. So gereinigt erhält es sich sehr lange unverändert, selbst im Sonnenlicht. Es hat weder Geschmack noch Geruch, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist nicht flüchtig und unlöslich in Wasser. Von wasserfreiem Alkohol wird es in geringer Menge gelöst, von Aether nur bei Gegenwart von fettem Oele, was seine Auflösung begünstigt. Die Fette lösen es sehr leicht und färben sich dadurch schön gelb; diese Farbe wird jedoch sehr schnell durch den Einfluß des Lichtes oder das Ranzigwerden des Oele zerstört, weshalb es auch nur aus frischgetrockneten Möhren erhalten werden kann. Essigsäure und Alkalien lösen es nicht auf (*Wackenroder*).

Noch mehrere Pflanzentheile, wie die gelbe Rinde von *Faulbaum*

(*Rhamnus frangula*), Wollblumen (*Verbascum Thapsus*), Narcissen, Hagbutten u. s. w. verdanken ihre Farbe harzigem Farbstoff.

Rhabarbergelb, Rhabarberstoff, Rhabarber-Bitter, Rhabarbarin, Rhabarbersäure und Rhein. Findet sich in den Wurzeln der verschiedenen Rheumarten zugleich mit Gerbestoff. Rein wird es erhalten durch Ausziehen der Wurzel mit kaltem Weingeist. Das Extract wird zur Trockne verdampft, dann so lange mit Wasser versetzt, als eine Trübung entsteht. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann in heissem gelöst, aus dem er beim Erkalten wieder niederfällt; hierauf in absolutem Alkohol gelöst, dieser abdestillirt und der vollkommen getrocknete Rückstand mit reinem Aether ausgezogen, bis dieser nicht mehr gelb gefärbt wird. Auch kann man das weingeistige Extract der Wurzel mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzen, als ein schnell zusammenballender, dunkler Niederschlag entsteht. Wenn man mehr Säure zusetzt, so wird er gelb, pulvrig und enthält viel Gerbestoff. Oder man versetzt die trübe wässerige Auflösung des Extractes zuerst mit Ammoniak, so lange ein dunkelrother Niederschlag entsteht, vertheilt diesen in wenig Wasser und setzt so viel Schwefelsäure zu, daß die rothe Färbung verschwindet. Die auf die eine oder andere Art dargestellte Substanz wird, wie die aus der Lösung in heissem Wasser gefällte, mit Alkohol und Aether behandelt.

Das Rhabarbergelb kristallisirt aus seiner alkoholischen und ätherischen Lösung körnig, mit orangegelber Farbe; trocken ist es geruchlos, feucht riecht es wie Rhabarber; in kaltem Wasser ist das reine wenig löslich, mehr in warmem, woraus es sich extractartig absetzt. Auch in Weingeist ist es in der Kälte schwer löslich, es erfordert 350 Theile desselben. Die Lösungen schmecken widerlich bitter, reagieren schwach sauer. Eisenchlorid färbt die spirituöse Lösung braun, Bleizucker färbt sie rothgelb, nach einiger Zeit bildet sich ein hellrother Niederschlag. In Alkalien ist das Rhabarbarin mit violetter Farbe löslich. Durch Alaun wird diese Lösung vollständig entfärbt unter Bildung eines schönen, rothen, in Wasser gänzlich unlöslichen Niederschlags.

Bei gelinder Hitze schmilzt das Rhabarbarin und läßt sich zum großen Theil unzersetzt sublimiren. (*Geiger*.)

Dulk glaubt, daß dieß Rhabarbarin ein verändertes Produkt und nicht als solches in der Wurzel enthalten sey. Er zieht deshalb diese mit einer ammoniakalischen Flüssigkeit aus, digerirt die Lösung mit kohlensaurem Baryt, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist und Eisensalze nicht mehr grün gefällt werden. Darauf wird die barythaltige Flüssigkeit filtrirt, mit Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt und damit zur Trockne verdampft, mit weingeistiger Ammoniakflüssigkeit übergossen, filtrirt, mit basisch essigsaurem Bleioxid gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen erhält man eine hygroskopische, röthlich gelbe, mit Kristallen untermengte Masse, die **Dulk** für den reinen Rhabarberstoff hält und **Rhein** nennt. Die Analysen der Substanz selbst und ihrer Barytverbindung, von **Brandes** angestellt, haben jedoch unvereinbare Resultate gegeben, und die ganze Arbeit verdient wiederholt zu werden.

Rumicin. (Entdeckt von *Geiger*.) Es ist in der Wurzel von *Rumex patientia* enthalten; wird daraus ganz auf gleiche Weise wie Rhabarbarin aus der Rhabarberwurzel gewonnen, und kommt in seinen Eigenschaften mit diesem fast ganz überein, so daß es wahrscheinlich damit identisch ist.

Rhaponticin. (Entdeckt von *Hornemann*.) Es ist in der Wurzel von *Rheum rhaponticum* enthalten. Das wässerige Extract wird so lange mit Wasser vermischt, als sich ein gelber Niederschlag bildet, der mit kaltem Wasser und Weingeist gewaschen und in kochendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten kristallisirt das Rhaponticin. — Es ist ein gelbes, glänzendes, kristallinisches Pulver, geschmack- und geruchlos; wenig löslich in Wasser und kaltem Weingeist, es wird leicht von kochendem Alkohol, Aether und Alkalien gelöst. Salpetersaures Queck-

silberoxidul, Chlorplatin und -Gold fällen seine weingeistige Lösung. Es soll Stickstoff enthalten.

Waugelb, Luteolin. In allen Theilen des Wau (*Reseda Luteola L.*) enthalten, wodurch die wässrige Abkochung der Pflanze eine gelbe, bei Verdünnung grünelgelbe Farbe erhält. Säuren machen die Farbe blasser, durch Alkalien und viele Neutralsalze wird sie dunkler. Mit Alaun, Zinnchlorür und essigsäurem Bleioxid giebt die Abkochung schön gelbe Niederschläge, mit Eisenvitriol einen schwarzgrauen und mit Kupfervitriol einen grünbraunen Niederschlag. Das von *Chevreul* zuerst dargestellte *Luteolin* ist sublimirbar und kristallisirt dabei in gelben Nadeln. In Wasser ist es mit blafs gelber Farbe löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Es verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Die Kaliverbindung ist goldgelb, wird aber an der Luft bald grünelgelb und dann rothbraun. — Aus diesem Farbstoff, sowie aus Gelbholz- und Quercitrongelb, wird das sogenannte *Schüttgelb* dargestellt, indem man die Abkochungen so lange mit geschlämmter Kreide und Alaunlösung vermischt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist.

Quercitrongelb, Quercitrin, Quercitronsäure. — Von *Chevreul* aus der Rinde von *Quercus nigra L.* (*Quercus tinctoria Mich.*) dargestellt; von *Bolley* näher untersucht. Formel: $C_{16}H_{16}O_9 + aq.$ (*Bolley.*) — Durch Ausziehen der gepulverten Rinde in einem Verdrängungsapparate mit Weingeist von 0,84 spec. Gew., Fällung des Gerbstoffs mit Leim oder nicht zu viel Kalk und Verdampfen des Filtrats zu erhalten. Durch wiederholtes Auflösen in Weingeist, Zusatz von Wasser und Verdampfen wird der Farbstoff gereinigt. — Schwefel- oder chromgelbes, zum Theil kristallinisches Pulver, geruchlos, schwach bitter, löslich in 400 Th. kochendem Wasser, in 4—5 Th. absolutem Alkohol. An der Luft unveränderlich; die Lösung färbt sich nach und nach braunroth. Liefert bei der trockenen Destillation, unter Rücklassung von Kohle, ein flüssiges gelbes, bald erstarrendes Sublimat; mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt Ameisensäure. Die Auflösung reagirt sauer, neutralisirt Barytwasser vollkommen, beim Verdampfen wird die Säure aber verändert. Das durch Fällung der weingeistigen Lösung der Quercitronsäure mit weingeistiger Bleizuckerlösung erhaltene gelbe Bleisalz hat die Formel $C_{16}H_{16}O_9 + PbO.$ (*Bolley.*)

Gelbholzgelb, Morin. Im Holz von *Broussonetia* seu *Morus tinctoria* enthalten, neuerlichst ebenfalls von *Chevreul* rein dargestellt, durch Ausziehen des Holzes mit Wasser, Verdampfen des Auszugs, bis er beim Erkalten Kristalle bildet, Lösen dieser Kristalle in Aether und Verdampfen zu erhalten. — Gelbe, kurze, zusammengehäuften Nadeln von bitterm (?) Geschmack, die mit Kalkwasser gebräuntes Curcumapapier wieder gelb machen, wenig löslich in Wasser, selbst in kochendem, die concentrirte Lösung läßt beim Erkalten kristallinische Flocken fallen, leichter löslich in Alkohol und noch löslicher in Aether, aus diesen Lösungen kristallisirt es leicht beim Verdampfen. In verschlossenen Gefäßen erhitzt schmilzt es und es destillirt eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu rothgelben Nadeln anschießt, welche schwefelsaures Eisenoxid grün färben, ferner destillirt Wasser, brenzliches Oel und Gasarten, unter Rücklassung von sehr wenig Kohle. Kochende Salpetersäure verwandelt es in Kleesäure, concentrirte Schwefelsäure löst es mit grünlich orange gelber Farbe auf. An der Luft wird die wässrige Lösung roth, auch Salpetersäure färbt sie röthlich unter Trübung, concentrirte Schwefelsäure, so wie Alkalien erhöhen die gelbe Farbe der Lösung ohne Trübung, Alaunlösung färbt sie grünlichgelb, schwefelsaures Eisenoxid fällt sie grün. — Außer dem beschriebenen Morin erhält man aus Gelbholz auch manchmal blässere Kristalle, *weißes Morin*, das etwas abweichende Eigenschaften hat, namentlich wird es durch schwefelsaures Eisenoxid nicht grün, sondern granatroth gefärbt.

Visetgelb, aus dem *Visetholz* (von *Rhus Cotinus L.*) zu erhalten. Ist wahrscheinlich ebenfalls kristallisirbar. Wird aber meistens als ein orange-gelber, ins Grünliche stechender Firnis erhalten, von adstringirendem

Geschmack, löst sich leicht in Wasser, concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangerother, ins Braune gehender Farbe. Die wässerige Lösung färbt sich mit Kalilauge schön purpurn, später in rothgelb übergehend, ähnlich verhalten sich Barytwasser und Ammoniak; Alaun und Zinnsolution erhöhen die gelbe Farbe der wässerigen Lösung, essigsäures Bleioxid und Kupferoxid schlagen rothe Flocken daraus nieder, Eisenoxid färbt sie olivengrün mit braunem Niederschlag. Alaunte Wolle nimmt eine schöne Orangefarbe mit einem Stich ins Grünliche an.

Saflorgelb. Durch Ausziehen des Saflors (*Carthamus tinctorius*) mit Wasser zu erhalten. Digerirt man das Extract mit Weingeist, verdampft den Auszug und wiederholt diese Operation, zuletzt mit Aether-Weingeist, so erhält man die Farbe reiner. Eine weiche, dunkel braungelbe Masse von stechend salzigem und bitterm Geschmack, leicht löslich in Wasser (der auf angegebene Art gereinigte Farbstoff ist aber nur theilweise in Wasser löslich), die Lösung reagirt schwach sauer (der in Wasser unlösliche schmierige Theil ist in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich, die Lösung reagirt nicht sauer; Wasser trübt die geistige Lösung stark hellgelb flockig); Säuren entfärben die Lösung etwas, Alkalien verdunkeln sie in rothgelb, salzsaures Eisenoxid verdunkelt sie stark (die geistige Lösung des reinern Farbstoffs nicht), Zinnsolution und Bleizuckerlösung fallen sie gelb, Kupfervitriol olivengrün. — Diese Farbe ist übrigens noch nicht rein, sie enthält fettige und andere Theile. Das reinste Saflorgelb kennt man noch nicht.

Datiscagelb. In den Blättern und jungen Stengeln von *Datisca cannabina* enthalten. Eine braungelbe durchscheinende Masse von bitterm Geschmack, leichtlöslich in Wasser, die gelbe Lösung wird durch Säuren blässer, durch Alkalien dunkler gefärbt, Alaun färbt sie lebhaft gelb, Bleizucker fällt sie nicht, aber Quecksilbersalz fällt sie. In Weingeist ist es schwerlöslich; alauntes Wollenzeug wird davon dauerhaft gelb gefärbt.

Aehnliche Farben enthalten die *Narcissen* (*Narcissus Pseudo-Narcissus*), die *Galläpfel*, der *Färbeginster* (*Genista tinctoria*), *Scharte* (*Serratula tinctoria*), die *Birkenblätter* (von *Betula alba*) und andere Pflanzen.

Rhamnusgelb. In den nicht völlig reifen Früchten von *Kreutzdorn* (*Rhamnus Cathartica*), *Färberdorn* (*Rhamnus infectoria*) und andern Rhamnusarten enthalten. — Grünlichgelbe Masse, von sehr bitterm ekelhaften Geschmack. Leicht löslich in Wasser; Alkalien färben den Saft bräunlich, Alaunlösung bewirkt darin einen gelben Niederschlag, Zinnsolution und Bleizucker fallen den Saft gelb, salzsaures Eisenoxid verdunkelt ihn stark ohne Fällung. — Der Farbstoff soll nach *Chevreul* im reinen Zustande in der Wärme flüchtig seyn. — Färbt Zeuge dauerhaft gelb.

Safrangelb, Polychroit. Hauptbestandtheil des *Safrans* (*Crocus sativus*). Durch Ausziehen des wässerigen Extracts mit Weingeist zu erhalten. Dunkelbraunrothgelbe, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Masse, fast unlöslich in Aether und Oelen, von schwachem Honiggeruch und bitterm Safrangeschmack. Die an den Glaswänden verbreitete wässerige Lösung färbt Vitriolöl dunkelblau, dann braun; Salpetersäure grün, in andere Farben übergehend. — Nach *Henry* ist diese Substanz noch öl- und säurehaltig. Das davon durch Aether oder Alkalien befreite Safrangelb ist in Masse scharlachroth, geruchlos, wenig bitter, sehr schwerlöslich in Wasser mit gelber Farbe, leichtlöslich in Weingeist mit rothgelber Farbe, auch in Aether, den ätherischen und fetten Oelen löslich. Alkalien lösen es leicht, die Lösung wird durch Säuren gefällt. Sonst verhält es sich wie oben angegeben; wird aber sehr schnell durch Licht zerstört.

Gelber Farbstoff von Lichen parietinus. Wird nach *Schrader* durch Ausziehen dieser Pflanze mit kochendem Alkohol erhalten, indem er aus der Lösung beim Erkalten in langen glänzenden Blättchen kristallisirt, welche sich zusammenkneten lassen, in der Wärme leicht schmelzen und beim Erkalten zu einer schwer pulverisirbaren Masse gestehen. Er ist in

Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge. Nach *Herberger* ist er theilweise unverändert sublimirbar, wird von concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe gelöst, die sich bald in blutroth verändert. Die alkalische Lösung ist anfangs ebenfalls carminroth, wird aber bald violett; Säuren scheiden den Farbstoff in gelben Flocken daraus ab. Kohlensäure Alkalien und Ammoniak lösen ihn mit gelber Farbe. Zinnoxidul und Bleioxid geben damit gelbe Niederschläge. Wird der gelbe Farbstoff lange mit Wasser gekocht, so löst sich ein Theil darin, der beim Erkalten roth und kristallinisch niederfällt, in kaltem Wasser unlöslich ist, dagegen leicht von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen gelöst wird. Schwefelsäure, kaustische und kohlensäure Alkalien lösen ihn mit rother Farbe, und Zinnoxidul und Bleioxid geben röthliche Verbindungen damit. Die Flechte enthält $3\frac{1}{2}$ pCt. Farbstoff, welcher $\frac{1}{4}$ rothen enthält.

Spiräain. Gelber Farbstoff, aus den Blumen von *Spiraea ulmaria* durch Ausziehen mit Aether zu erhalten. Aus der ätherischen Lösung wird es durch Wasser gefällt, dann in Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten beigemengtes Fett abscheidet. Durch Verdunsten erhält man das Spiräain. Um es vollkommen rein darzustellen, muß die Lösung in Weingeist mehrmals wiederholt werden. Es stellt so ein gelbes kristallinisches Pulver dar, welches in Wasser unlöslich, leichtlöslich aber in Aether und Alkohol ist. Im concentrirten Zustande sind diese Lösungen dunkelgrün, im verdünnten gelb und röthen schwach Lackmus. Kaustische Alkalien lösen es mit gelber Farbe, beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlensäurem Kali treibt es die Kohlensäure aus; durch Neutralisation mit starken Säuren wird es wieder unverändert gefällt. Die alkalischen Lösungen bräunen und zersetzen sich an der Luft. Durch Barytwasser, schwefelsaure Thonerde und Brechweinstein wird die weingeistige Lösung des Spiräain's gelb gefällt, durch Bleizucker entsteht ein carminrother Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird. Eisenoxidulsalze fällen es dunkelgrün, Eisenoxidsalze schwarz, Zinkoxidsalze mit wenig Ammoniak versetzt geben einen gelben Niederschlag, der in mehr Ammoniak löslich ist. Die Verbindung mit Kupferoxid ist grasgrün. Salpetersaures Silber fällt die weingeistige Lösung nur bei Zusatz von Ammoniak, worin der entstehende schwarze Niederschlag unlöslich ist. Salpetersaures Quecksilberoxidul giebt zuerst einen gelbbraunen, bald dunkelbraun werdenden Niederschlag. Sublimat, Chlorgold und Chlorplatin fällen die Lösung nicht. — *Löwig* und *Weidmann* fanden das Spiräain bestehend aus 59,94 Kohlenstoff, 5,14 Wasserstoff und 34,92 Sauerstoff, wörnach sie die Formel $C_{15}H_{16}O_7$ berechneten, was aber einen bedeutend geringeren Kohlenstoffgehalt voraussetzt, als durch die Versuche gefunden wurde. Die durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Spiräain's mittelst in Weingeist gelöstem Bleizucker erhaltene Bleiverbindung ist nach der Formel $C_{15}H_{16}O_7 + 2PbO$ zusammengesetzt. — In höherer Temperatur wird das Spiräain zersetzt. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Wärme mit rother Farbe gelöst und erst durch längeres Kochen verändert, ohne jedoch Kleesäure zu bilden. Mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt entsteht Ameisensäure und Kohlensäure. Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung und es kann durch Wasser wieder unverändert daraus geschieden werden. Salzsäure wirkt nicht darauf. Brom zersetzt es unter Bildung von viel Bromwasserstoffsäure und einer rothen eigenthümlichen, aus mehreren Verbindungen bestehenden Masse. (*Löwig* und *Weidmann*.)

Chelidoxanthin. Gelber, in der Wurzel, Kraut und Blüthe von *Chelidonium majus* enthaltener Bitterstoff. — Bildet undeutliche Nadeln, meist eine gelbe, bröckliche, in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem lösliche Masse; unlöslich in Aether, leicht löslich in wasserhaltigen Alkohol. Die Lösungen sind intensiv gelb, schmecken außerordentlich bitter und werden durch Säuren und Alkalien nicht verändert. Die wässerige Auflösung wird durch Gallustinctur gefällt. (*Probst*.) — S. *Annal. der Pharm.* Bd. XXIX. S. 128.

Blattgelb, Xanthophyll. Man erhält es aus den im Herbste gelb gewordenen Blättern durch Ausziehen mit Alkohol, den man alsdann bis auf $\frac{1}{8}$ abdestillirt. Aus dem Rückstand setzt sich eine körnige Substanz ab, von der man noch mehr bei der vollkommenen Abdestillation des Alkohols erhält. Es ist das Blattgelb gemischt mit einem flüssigen und einem festen Fett, die man zum Theil durch Verseifen und Behandeln mit kaltem Alkohol, jedoch nicht vollständig, von dem Blattgelb trennen kann. Es entsteht wahrscheinlich aus dem Chlorophyll, dieses kann aber auf keine Weise daraus wieder dargestellt werden.

2) Rother Farbstoff.

Drachenblut (Sanguis Draconis), im reinsten Zustande *Draconin* genannt. Aus *Calamus petraeus* Lour und anderen Calamus-Arten, ferner *Dracaena Draco* und *Pterocarpus Draco* zu erhalten. — In Masse rothbraun, mattglänzend, spröde, leicht pulverisirbar, ein hochrothes Pulver gebend; leicht schmelzbar in gelinder Wärme. Es kommen mehrere Sorten im Handel vor. Geschmack- und geruchlos, beim Erhitzen verbreitet es aber schwachen Benzoeeruch; von 1,196 spec. Gewicht; in Wasser unlöslich. Löst sich leicht in Weingeist, Aether und Oelen; auch Alkalien lösen es auf mit violetter Farbe; Essigsäure löst es ebenfalls, Vitriolöl verkohlt es. Soll etwas Benzoesäure enthalten. — Wird zu Zahnpulver u. s. w. verwendet. Dient in der Färberei und Malerei, zu Firnissen etc.

Sandelroth (Santalin). Aus röthem Sandelholz (von *Pterocarpus santalinus*) mit Weingeist zu erhalten. Dunkelrothes, in Masse zum Theil glänzend grün erscheinendes, dem vorhergehenden ähnliches Farbbharz, geschmacklos, bei 80° R. schmelzbar; unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkalien; starke Mineralsäuren fällen die Lösung. Auch in Essigsäure, so wie in Weingeist und Aether leichtlöslich; die geistige Lösung wird durch Zinnsolution purpurfarben, durch Bleizucker violett gefällt; die ätherische Lösung ist gelb, färbt sich aber beim Verdampfen an der Luft (nicht bei Luftausschluss) schön purpurroth. Von ätherischen Oelen lösen es besonders die sauerstoffreichen, die sauerstofffreien sind ohne Wirkung darauf, ähnlich verhalten sich die fetten Oele; *Voget.* — Nach *Pelletier* besteht es aus 75,03 Kohlenstoff, 6,37 Wasserstoff und 18,6 Sauerstoff.

Rother Farbstoff der falschen Alkanna, Anchusasäure; Pelletier (von *Anchusa tinctoria* L.). Durch Ausziehen mit Aether oder durch Ausziehen der mit Wasser vorher erschöpften Wurzel mit kohlensauren Alkalien und Fällen der alkalischen Auflösung mit einer Säure zu erhalten. Dunkel braunrothe, feste, leicht schmelzbare Masse; geschmack- und geruchlos. Bei vorsichtigem Erhitzen mit violetten, den Ioddämpfen ähnlichen, stechend riechenden Dämpfen zum Theil flüchtig. Unlöslich in Wasser. In Alkalien mit blauer Farbe löslich. Reagens auf Alkalien. Die alkalischen Lösungen, selbst die Verbindung mit Magnesia, sind in Weingeist und Aether löslich. Säuren stellen die rothe Farbe der alkalischen Verbindungen wieder her. Leichtlöslich in Weingeist (die mit Wasser vermischte Lösung färbt sich an der Luft blau). Zinnsolution fällt die Lösung carmoisinroth, Bleizucker blau, Eisenvitriol violett. Auch sehr leichtlöslich in Aether, ätherischen und fetten Oelen. — Enthält nach *Pelletier* in 100 Th. 71,478 Kohlenstoff, 6,926 Wasserstoff und 21,996 Sauerstoff. — Ueber den Farbstoff der *orientalischen Alkanna, Al henna* (von *Lawsonia inermis*), s. *Journal de pharmacie*, Août 1824, p. 405; und *Magaz. für Pharmac.* Bd. 8. S. 180.

Johanniskrautroth, Hypericumroth. Aus den Blüthen, wohl auch den Früchten von *Hypericum perforatum* mit Weingeist zu erhalten. Eine dunkelrothe, harzglänzende, in dünnen Lagen durchscheinende glänzende weiche, klebende, leicht schmelzbare, weichharzähliche Substanz, die einen starken kamillenähnlichen Geruch (von ätherischem Oel herrührend?) verbreitet und etwas scharf, gelinde aromatisch, schmeckt; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichtlöslich in Alkohol, Aether und äthe-

rischen Oelen, unlöslich in fetten Oelen bei gewöhnlicher Temperatur, aber löslich beim Erhitzen mit denselben, ferner löslich in reinen Alkalien mit grüner Farbe, in der concentrirten Lösung erscheint aber die Farbe bei zurückfallendem Lichte roth. Mit erdigen Alkalien und schweren Metalloxiden bildet es meistens gelbe Niederschläge, verhält sich also auch gegen Basen gleichsam als Säure. Soll, innerlich genommen, in einer Dosis von 2—10 Gran starken Hunger erregen (?!); *Buchner*. Dieses Roth ist in dem officinellen Ol. Hyperici enthalten.

Saflorroth, Carthamin, Carthaminsäure; Döbereiner. Aus Saflor (von *Carthamus tinctorius*) zu erhalten. Man zieht die Blumen mit kaltem Wasser aus, dem wenig Essig zugesetzt wird, so lange sich dieses durch Saflorgelb (S. 489) gelb färbt, zieht sie dann mit verdünntem wässerigen kohlen-sauren Natron aus, legt in die Lösung Baumwollenzeug, schlägt mit Citronensaft nieder, zieht das gefärbte Zeug durch kaltes Wasser. löst den Farbstoff wieder mit kohlen-saurer Natronlösung auf, und schlägt ihn mit Citronensaft nieder. Durch Abgießen, Filtriren und Trocknen erhält man das reine Carthamin. (Nach *Berzelius* ist das Binden an Zeug unnöthig, und man erhält aus der alkalischen Lösung durch Niederschlagen mit reiner Citronensäure sogleich sehr schönes Carthamin) — Eine feste pulverige Substanz, in Masse auf der Oberfläche schön grün, metallglänzend schimmernd; in dünnen Lagen ausgebreitet schön purpurroth; röthet feuchtes Lackmus. Unlöslich in Wasser und Säuren, leichtlöslich in Alkalien; damit eine farblose oder gelbe Auflösung bildend, welche nach *Döbereiner* zum Theil kristallisirbar ist. Durch Säuren mit rosenrother Farbe fällbar. Verhält sich also wie eine Säure. Seidenzeug u. s. w. färbt es schön rosenroth; diese Farbe wird im Sonnenlichte leicht gebleicht. In Weingeist etwas schwerlöslich; noch schwerer löslich in Aether. — Dient zum Rosenrothfärben; auch als feine Malerfarbe, Schminke u. s. w. (*Rouge végétale*).

Chica. So nennt man zinnoberrothe Kuchen, einer harzigen Farbe, die aus den durch Trocknen rothgewordenen Blättern der *Bignonia Chica Humb.* in Südamerika erhalten wird. Dient zum Färben der Zeuge. Die Indianer färben sich damit die Haut. (Vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 11. S. 49.)

Krapproth. Der Färbestoff der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*, Färberröthe) ist der Gegenstand der Untersuchung mehrerer Chemiker gewesen; sie enthält mehrere Farbstoffe, die nur äußerst schwierig von einander zu trennen sind, weshalb die meisten nur Gemenge untersuchten. *Kuhlmann, Robiquet und Colin, Gaultier de Glaubry und Persoz*, zuletzt *Runge*, haben sich damit beschäftigt. Die beste Sorte Färberröthe wird in Kleinasien gezogen, und die levantische, dort unter dem Namen *Lizzari* oder *Alixzari* bekannt, ist daher die geschätzteste. Doch auch im südlichen Europa wird sie häufig kultivirt. Man trennt von der Wurzel die kleinen Fasern und die äußerste Haut, was Mullkrapp oder Krappkleie genannt wird, eben so wie die Marksubstanz, die man Korkkrapp nennt. Das zerstoßene Holz der Wurzel kommt unter dem Namen *ächter Krapp* in den Handel. Die frische Wurzel ist gelb, beim Aufbewahren wird sie roth, durch das Alter braunroth und enthält dann keinen rothen Farbstoff mehr. *Runge* hat daraus fünf Farbstoffe, drei in Wasser unlösliche, rothe, einen in Wasser löslichen, gelben und einen unlöslichen, braunen geschieden. Er nennt die drei rothen Farbstoffe: *Krapp-Purpur, Krapp-Roth* und *Krapp-Orange* und beschreibt ihre Darstellung folgendermaßen:

1) *Krapppurpur.* Die Wurzel wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, dann mit concentrirter Alaunlösung ausgekocht. Beim Erkalten der siedendheiß filtrirten Lösung scheidet sich eine rothbraune Substanz ab, die man von der klaren rothen Flüssigkeit trennt. Diese wird mit Schwefelsäure versetzt. Nach einigen Tagen hat sich hierdurch ein rother Niederschlag vollständig geschieden, der von 10 Pfund Wurzeln nur ein Loth beträgt. Man wäscht ihn mit Wasser ab, zieht durch Salzsäure die Thonerde aus und löst ihn alsdann in Alkohol, woraus er sich als kristallinisches Pulver mit pomeranzenrother Farbe absetzt. Beim Erhitzen schmilzt

der Krapppurpur, verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt, ohne dafs das Sublimat irgend kristallinisch erscheint. Er ist in kaltem Wasser wenig, mehr in kochendem löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser getrübt. Verdünnte Säuren lösen ihn in der Wärme mit gelber Farbe, beim Erkalten scheidet er sich in orange gelben Flocken aus. Von Alkalien wird er mit hochrother Farbe gelöst. Er hat eine so grofse Verwandtschaft zum Kalk, dafs wenn seine Lösung mit Kreide gekocht wird, aller Farbstoff sich damit verbindet.

2) *Krapproth*. Es macht den Hauptbestandtheil der sich aus der heifsen Alaunabkochung absetzenden Masse aus. Von dem eingemengten Krapppurpur scheidet man es durch Auskochen mit Salzsäure, Lösen in Alkohol, Fällung aus dieser Lösung mit starker Alaunsolution, so oft diese noch rothgefärbt bleibt, und Umkrystallisiren in Aether, aus dem es als ein kristallinisches, braungelbes Pulver erhalten wird. Es schmilzt in der Wärme zu einer orangefarbenen Flüssigkeit und sublimirt in glänzend orangefarbenen Nadeln mit Hinterlassung von Kohle, die sich alsdann unzersetzt verflüchtigen lassen. Es ist in kochendem Wasser löslich und fällt beim Erkalten daraus in Flocken nieder. In Alkohol und Aether ist es mit rothgelber Farbe löslich. Von Säuren wird es gelb. Ammoniak löst es mit Purpurfarbe, Kali mit veilchenblauer, ebenso Kalkwasser. Das Krapproth ist der eigentliche Farbstoff des sogenannten Türkischroth.

3) *Krapporange*. Man wäscht die Wurzel mit Wasser gut ab, digerirt sie mit lauwarmem Wasser und seigt die Flüssigkeit durch Mousselin. Nach mehrstündiger Ruhe setzt sich der Farbstoff in schillernden Kristallblättchen ab, die man in kochendem Alkohol löst, aus dem sie beim Erkalten niederfallen. Man wäscht sie alsdann mit kaltem Spiritus ab, bis eine Probe sich in Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löst. Das Krapporange ist ein gelbes Pulver, welches zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt und gelbe Dämpfe bildet, die sich zu einer gelbbraunen Masse verdichten. Selbst von kochendem Wasser wird es nur wenig gelöst, ebenso von kaltem Alkohol, leichter von heifsem Alkohol und von Aether. Ammoniak löst es mit rothbrauner, Kali mit rosenrother Farbe.

Diese drei Farbstoffe zusammen oder theilweise getrennt, geben die verschiedenen Nüancen für die mit Krapp gefärbten Zeuge. Der von *Perroz* und *Gautier de Glaubry* dargestellte Farbstoff enthielt alle drei gemengt. *Robiquet's Atizarin* ist vorzüglich Krapproth, doch nicht frei von den beiden andern, da sie alle sublimirbar sind. Diese Farbstoffe sind leichtlöslich in Eiweifs, beim Coaguliren dieses durch Hitze bleiben sie damit verbunden. Chlorcalciumsolution fällt das gefärbte Eiweifs. Wird seine Lösung mit phosphorsaurem Ammoniak und hierauf mit Chlorcalcium versetzt, so wird der ganze Farbstoffgehalt, verbunden mit phosphorsauerm Kalk und wenig Eiweifs, gefällt. Durch Urin wird der Farbstoff der Färberröthe leicht gelöst. Milch färbt sich damit gelb, und rothgefärbter coagulirter Käse setzt sich ab. Auf der leichten Löslichkeit der Krappfarben in eiweifs haltigen Flüssigkeiten und auf ihrer noch gröfseren Verwandtschaft zum phosphorsauren Kalke beruht es, dafs die Knochen von Thieren, die längere Zeit mit Krapp gefüttert werden, sich allmählig roth färben. Wenn das Thier wieder andere Nahrung erhält, so verschwindet die Farbe mit der Zeit wieder.

Krappgelb (Xanthin) wird erhalten, wenn man die Wurzel kalt mit Wasser auszieht, die Lösung mit Kalkwasser fällt, den Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wodurch Krappgelb und essigsaurer Kalk gelöst wird. Man verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Diese Lösung wird mit Bleizucker gefällt, der einen scharlachrothen Niederschlag bildet, den man durch Schwefelwasserstoff zersetzt; man erhält eine schön gelbe Lösung von Krappgelb.

Das *Krappbraun* ist eine in Wasser und Alkohol unlösliche, durch Alkali ausziehbare Substanz. Aus dieser Lösung wird sie durch Uebersättigung mit einer Säure gefällt. Zum Färben ist diese Substanz nicht anwendbar (*Runge*).

Es ist erwähnt worden, daß die frische Krappwurzel gelb und nicht roth ist, und daß sich die reiche rothe Farbe in ihr erst unter gewissen Umständen bildet, durch eine Art von Gährung, oder vielleicht richtiger Verwesung, Oxidation, denn der Luftzutritt hat einen entschiedenen Einfluß darauf. Dieser Vorgang ist so gut wie nicht ermittelt und es ist hiernach nicht unwahrscheinlich, daß alle die verschiedenen Farbstoffe im Krapp, der gelbe sowohl wie der rothe, Modificationen eines und desselben Körpers sind.

So erhält man z. B. aus allen Farbstoffen des Krapps, nach irgend einer Methode dargestellt, wenn sie trocken mit Vorsicht erhitzt werden, gelbe oder gelbrothe lange Nadeln, welche auf Zeugen sich mit allen Farb-Nüancen in Roth befestigen lassen, und diese gefärbten Stoffe sind eben so dauerhaft am Licht, wie die mit dem Krapp erhaltenen (*Robiquet*), *Robiquet* und *Colin*, welche diese Art von Sublimation des Krappfarbstoffes zuerst beobachteten, gaben ihm den Namen *Alizarin*, und führen zu seiner Darstellung folgende Methode an.

Gepulverter Krapp wird mit 3 bis 4 Theilen Wasser kalt 10 Minuten macerirt, ausgepresst und kolirt, die Kolatur wird bald gallertartig; man läßt sie auf einem Filter abtröpfeln und behandelt sie, halbtrocken, kochend mit absolutem Alkohol, bis sich dieser nicht mehr färbt; der Weingeist wird bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt, der Rückstand mit etwas Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt, wo sich gelbe Flocken absondern, welche wohl mit Wasser gewaschen, getrocknet und vorsichtig in einem Sublimirapparat erhitzt werden, wo das Alizarin aufsteigt. *Zennek* macerirt Krapppulver mit kaltem Wasser, bringt den vom Auszug befreiten Rückstand mit etwas Wasser und Hefe in Gährung, behandelt den von der Flüssigkeit durch Auspressen befreiten Rückstand mit Alkohol, destillirt den Auszug auf $\frac{1}{4}$ ab, versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und sublimirt den erhaltenen flockigen rothbraunen Niederschlag in mäßiger Wärme. Oder er zieht Krapppulver unmittelbar, oder nachdem es mit kaltem Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, mit Aether aus und sublimirt den durch Destillation vom Aether befreiten Rückstand des Auszugs (*Poggendorffs Annalen* Bd. 13. S. 375). — Das so erhaltene *Alizarin* bildet durchsichtige, rothgelbe, stark glänzende, oft mehrere Linien lange, nadelförmige Kristalle; ist geschmack- und geruchlos (nach *Zennek* schmeckt es bitterlich sauer) und läßt sich sublimiren; in kaltem Wasser wenig, in heißem mehr löslich, die Lösung ist rosenroth; in Alkohol und Aether nach *Colin* und *Robiquet* leicht-, nach *Zennek* schwerlöslich; die weingeistige Lösung ist rosenroth, die ätherische goldgelb, die Lösungen reagieren nach *Zennek* sauer; in Alkalien auch leicht auflöslich, die Auflösungen sind violett oder blau, und werden beim Verdünnen roth; diese Auflösungen werden durch Säuren gefällt, durch schweflige Säure rostgelb, diese Niederschläge lösen sich in überschüssigem Ammoniak wieder mit dunkelrother Farbe; Alaun schlägt, in Verbindung mit etwas Kali, aus der wässrigen Lösung einen rosenfarbenen Lack nieder. Nach *Köchlin* ist das *Robiquet-Colin'sche* Alizarin ein durch Krapproth gefärbtes Harz, welches im reinen Zustande gelblichweiße Nadeln beim Sublimiren bildet, die sich nicht färben mit Alkalien u. s. w. (*Magaz. für Pharmac.* Bd. 21. S. 51); hiergegen sprechen aber die spätern Versuche von *Zennek* (s. o.) und *L. Gmelin*, welcher aus reinem Krapplack (s. u.) viel Alizarin erhielt (*dessen Handbuch der Chemie*, 3te Aufl., Bd. 2. S. 660).

Robiquet und *Colin* fanden, daß wenn man gepulverte Krappwurzel mit soviel concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, daß ein dicker Brei entsteht und diese Mischung sich selbst überläßt, daß die holzigen und andere in Wasser löslichen Theile, namentlich der gelbe Farbstoff zerstört und verkohlt werden, während der rothe keine Veränderung erleidet. Mit Wasser wohl ausgewaschen bleibt mithin der reine Farbstoff in Verbindung mit der durch Schwefelsäure entstandenen Kohle, und es wird sogar (nach *Robiquet* und *Colin*) durch dieses Verfahren eine größere Menge Farbstoff

ausziehbar gemacht, die sich sonst von der Holzfaser nicht trennen läßt. Zum Beweis der Präexistenz des Alizarins in der Wurzel führt *Robiquet* an, daß wenn man auf ein Blatt Papier, was auf einer erwärmten Platte liegt, feingepulverten durch Schwefelsäure verkohlten Krapp streut, 2 bis 3 Linien dick, und fortfährt zu erhitzen, so sieht man aus dem Pulver, ohne daß sich das Papier schwärzt, seidenartige Nadeln von Alizarin emporsteigen, von prächtig rother Farbe. Die auf dem angegebenen Wege dargestellten Kristalle von Alizarin sind mehrentheils begleitet von einer fetten Substanz, welche seine Löslichkeit in Wasser und Beizmitteln wie Alaunlösung hindert; durch vorheriges Befeuchten mit Alkohol wird diese Eigenschaft beseitigt.

Es scheint demnach, als ob das Alizarin zu dem eigentlichen rothen Farbstoff im Krapp in der nemlichen Beziehung stehe, wie sublimirter Indigo zu gewöhnlichem reinem Indigo; beide sind dem Verhalten nach identisch.

Döbereiner beobachtete, daß gewöhnlicher Krapp mit warmem Wasser übergossen in Gährung geräth, ohne daß dadurch der rothe Farbstoff eine Veränderung erleidet.

Krapplack. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Verbindung des Krappfarbstoffs mit Thonerde, welche, der Schönheit und Dauerhaftigkeit ihrer Farbe wegen, in der Malerei sehr geschätzt wird. Nach *Robiquet* und *Colin* erhält man einen schönen Krapplack, wenn 2 Th. Krapp mit 8 Th. Wasser 10 Minuten macerirt, sodann stark ausgepresst und dieses Verfahren noch zweimal wiederholt wird; der Rückstand wird nun im Wasserbade mit einer Auflösung von 1 Th. Alaun in 12 Th. Wasser zwei bis drei Stunden erwärmt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit nach und nach mit reinem kohlenurem Natron versetzt. Der erst erhaltene Niederschlag ist der schönste; die Niederschläge werden gewaschen und getrocknet.

Einen sehr schönen Krapplack erhält man ferner, wenn der Krapp mit Wasser so lange gewaschen wird, bis sich dieses nicht mehr gelb färbt, sodann mit Alaunwasser in der Wärme ausgezogen und der Auszug mit einer Auflösung von Borax gefällt wird.

Blauholzroth, Hämatin, Hämatoxylin. Von *Chevreul* entdeckt. In dem **Blauholz**, **Campeschenholz** (von *Haematoxyton campechianum*) enthalten. Der wässrige, zur Trockne verdampfte Auszug des Campeschenholzes wird mit heissem Alkohol von 0,84 spec. Gewicht ausgezogen, der filtrirte Auszug mit wenig Wasser versetzt, und verdunstet, wo das Hämatin kristallisirt, welches man mit kaltem Weingeist wäscht. — Kristallisirt in feinen glänzenden, gelbrothen Schuppen (nach *Teschmacher* in rechteckigen Säulen mit gerade abgestumpften Seitenkanten und 3 Flächen zugespitzt) von bitterm und herbem Geschmack, ist luftbeständig. In reinem Zustande wenig löslich in Wasser; eine geringe Menge färbt aber Wasser schon roth, die wässrige Lösung kristallisirt schwierig beim Verdunsten (in Verbindung mit braunfärbender Materie ist es leichter löslich in Wasser). Ziemlich löslich in Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung wird durch wenig Schwefel-, Salz- und Salpetersäure etwas heller. Die mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemischte rothe Flüssigkeit verliert beim Contact mit metallischem Zink ihre Farbe, und wird nach Entfernung des Zinks an der Luft wieder roth. *Kuhlmann* bemerkte in der entfärbten Flüssigkeit die Bildung von weissen Kristallen. Mehrere Säuren erhöhen die Farbe. Reine Alkalien färben sie anfangs purpurn, dann violett, erdige Alkalien fällen sie blau, Alaun fällt und färbt sie violett; viele Metallsalze, Zinnlösung, Bleilösung u. a. bilden damit blaue Niederschläge; Thierleim fällt sie in rothen Flocken.

Fernambukroth, Brasitin. Aus **Fernambuk** und **rothem Brasitenholz** (von *Caesalpinia Crista* [?], *brasiliensis* u. s. w.) zu erhalten. Im unreinen Zustande feste, dunkelrothgelbe Masse, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung ist röthlichgelb, wird an der Luft roth, durch wenig Schwefel-, Salz- und Salpetersäure wird sie blässer,

durch mehr Säure roth, unter Absatz von Flocken; Hydrothionsäure und schweflige Säure entfärben sie. Starke Säuren stellen die rothe Farbe wieder her. Alkalien färben die Lösung violett (Reagens auf Alkalien). Bleiessig fällt sie dunkelroth. Mehrere Säuren, Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Citronensäure u. s. w. färben das Fernambukpapier anfangs roth, dann gelb, oder gleich gelb. Schweflige Säure bleicht es. — Das reine Brasilium kristallisirt nach *Chevreul* in kleinen orangefarbenen Nadeln, die in der Hitze, wie es scheint, zum Theil flüchtig sind, größtentheils aber zerstört werden und ein saures ammoniakhaltendes Destillat liefern. Salpetersäure verwandelt es zum Theil in Kohlenstickstoffsäure (?). In Wasser, Weingeist und Aether ist es löslich. Die rothgelbe wässerige Lösung wird durch starke Säuren wie angeführt verändert, Hydrothionsäure entfärbt sie, Alkalien färben sie purpurviolett, ähnlich wirken Bleioxid und Zinnoxid, welche eben so gefärbte Niederschläge bilden. Alaunerde bildet einen rothen Lack.

Die rothe Farbe der Blumen von *Rosen*, *Gichtrosen* (*Paeonia* off.), *Klapperrosen* (*Papaver Rhoeas*), *Halsrosen* (*Althaea rosea*), *Nelken* (*Dianthus Caryophyllus*), *Cactus*, *Gladiolus* und vieler andern, welche man am einfachsten durch Behandeln der Blumen (die, wenn sie fettige, harzige oder wachsartige Theile enthalten, zweckmäßig vorher mit Aether erschöpft werden) mit Weingeist erhält, ist eine dunkelrothe Masse oder ein hochrothes Pulver, leicht löslich in Wasser und wässrigem Weingeist, unlöslich in Aether und Oelen. Säuren erhöhen in der Regel die Farbe der Lösungen, Alkalien ändern sie zum Theil erst in Blau, ein Ueberschufs in Grün und endlich Gelb um, Bleiessig fällt sie meistens grün, auch gelb, Bleizucker eben so oder mehr blau, auch violett. Licht bleicht die rothe Farbe mehr oder minder schnell, eben so wässriges Chlor.

Rother Farbstoff der Blätter im Herbst, *Erythrophyll*. Die Blätter mancher Bäume und Sträucher werden im Herbst roth, alle diese tragen auch Früchte, in denen derselbe Farbstoff enthalten ist. Man zieht ihn durch Alkohol aus, destillirt diesen ab, wobei sich Harz und Fett scheidet und durch Filtration getrennt wird. Die klare Flüssigkeit läßt sich mit Wasser ohne Trübung mischen. Essigsäures Bleioxid fällt daraus einen grasgrünen Niederschlag. Man setzt so lange Bleizucker zu, als der Niederschlag sich schnell in graubraun verändert, er besteht dann zum größten Theil nur aus einer Verbindung der Pflanzensäuren in den Blättern mit Bleioxid. Man filtrirt; die von nun an erzeugte Fällung durch Bleioxid ist schön grasgrün und behält diese Farbe bei. Man zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff und verdampft die Flüssigkeit im luftleeren Raume zur Trockne. Er ist rothbraun, wenig löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten. Die neutralen grünen Verbindungen mit Alkalien oxidiren sich an der Luft, nicht aber der grüne Niederschlag mit Bleioxid. — Ganz ähnlich verhält sich der aus rothgefärbten Beeren dargestellte Farbstoff (*Berzelius*).

3) *Blauer Farbstoff.*

Von diesem kennt man auch nur sogenannten *extractiven* oder *blauen farbigen Extractivstoff*. — Derselbe ist in mehreren Blättern, Blumen und Früchten enthalten. — Wird den vorübergehenden ähnlich erhalten. — Dahin gehören das *Blau* der *Violen* (von *Viola odorata* etc.), der *Iris* (von *Iris germanica*), *Ageley* (von *Aquilegia vulgaris*), *Malven* (von *Malva sylvestris*), das *Violettblau* der *Heidelbeeren* (von *Vaccinium Myrtillus*), *Hollunderbeeren* (*Sambucus nigra*), der *blauen Trauben* (*Vitis vinifera*), des *Blaukohls* (*Brassica oleracea rubra*), die Rinde der *blaurothen Rettige* (*Raphanus sativus*) u. v. a. Mancher könnte zum Theil ebensowohl zum rothen, so wie mancher rothe Farbstoff (wohl nicht aller!) zum blauen gezählt werden, der durch Säuren geröthet wurde. Sämmtliche Farben sind ebenfalls leicht in Wasser und Weingeist löslich; werden auch leicht durch Licht u. s. w. zerstört. Durch Säuren werden sie geröthet;

Alkalien ändern die blaue Farbe in grün, später gelb. Sind deshalb empfindliche Reagentien auf letztere (Bereitung des Lillengrüns). Sie verhalten sich übrigens den vorhergehenden ähnlich.

Die blaue Farbe von *Crozophora tinctoria* Juss. (*Croton tinctorium* L.) bildet sich erst (aus der grünen?) unter Luftzutritt und Mitwirkung von Ammoniak, ähnlich dem Lackmusroth. — Dient zur Darstellung der blauen Schminckläppchen (*Bezetta coerulea*), blauen *Tournesol*. Man bereitet diese, indem Leinwandläppchen in den Saft von der zerquetschten und ausgepressten Pflanze getaucht, getrocknet, dann den Dämpfen eines Gemisches von Kalk und Urin ausgesetzt werden, bis die anfangs grüne Farbe in Blau umgewandelt ist. — Dunkelblaue Lappen, die durch Säuren geröthet werden. — Können als Reagens wie Lackmus benutzt werden; dient auch zur Bereitung des blauen Zuckerpapiers.

Einen ähnlichen Farbstoff scheinen *Mercurialis annua* und *M. perennis* zu haben. Diese Pflanzen werden durch Liegen an der Luft blau.

Das Violettblau der überreifen Kreuzbeeren (von *Rhamnus cathartica*) unterscheidet sich von den eben angeführten blauen Farben, daß es sowohl durch Alkalien als Alaun grün gefärbt wird. (Daß indessen auch andere blaue Pflanzenfarben durch Alaun grün gefärbt werden s. Magaz. für Pharmac. Bd. 11. S. 173.) Es zeichnet sich auch durch seinen ekelhaft bitteren Geschmack und die purgirende Wirkung aus. — Der diesen Farbstoff enthaltende Saft der Kreuzbeeren wird in Apotheken als Kreuzbeersaft (*Syrupus domesticus*) angewendet, und das Saftgrün (*Succus viridis*) daraus heret. Dieses erhält man, indem der frisch gepresste Saft der Kreuzbeeren zur Syrupdicke verdampft und auf jedes Pfund rohen Saft $\frac{1}{2}$ Drachme Alaun oder Pottasche zugesetzt wird, dann verdunstet man ihn in gelinder Wärme zur Trockne. — Wird als Malerfarbe benutzt.

4) Grüner Farbstoff.

Der grüne Farbstoff ist am verbreitetsten im Pflanzenreich. Alle Blätter und jungen Stengel, auch unreifen Früchte der phanerogamen Pflanzen sind in der Regel grün, selbst die Blätter und Stengel der meisten Laubmoose; nur die Gebilde der niedern Pflanzengeschlechter, Algen, Flechten und Schwämme, ermangeln meistens der grünen Farbe. Dieser grüne Farbstoff ist das:

Blattgrün, Chlorophyll, Phytochlorainon. Es ist der Gegenstand der Untersuchung vieler Chemiker gewesen. Aus den höchst abweichenden Angaben seiner Eigenschaften sieht man deutlich, daß sie alle nur durch Blattgrün gefärbte Gemenge untersucht haben. Das Genauere verdankt man einer ausführlichen Untersuchung von *Berzelius*. Er stellte es aus den intensiv grüngefärbten Blättern des Mehlbeerbaums (*Sorbus seu Crataegus Aria*) dar, indem er die frisch eingesammelten und zerquetschten Blätter mit Aether auszog. Dieser wird von dem Filtrat bis zu einem geringen Rückstand abdestillirt, den man alsdann mit wasserfreiem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wird abgedampft und mit Salzsäure übergossen, die sich dadurch schön smaragdgrün färbt und eine dunkle Substanz ungelöst zurückläßt. Durch Wasser wird das Blattgrün aus der Säure gefällt, mit Wasser abgewaschen und dann ausgekocht, wobei sich eine geringe Menge einer gelben Substanz löst. Das so dargestellte Blattgrün ist in Alkohol und Aether schwerlöslich. Es wird in Kalilauge, die eine geringe Menge einer schwarzen Substanz hinterläßt, gelöst und daraus durch Essigsäure gefällt. Nach dem Trocknen erscheint die Masse dunkelgrün, gepulvert grasgrün. Bis zu 200° erhitzt giebt sie nur eine Spur Feuchtigkeit ab, schmilzt aber nicht. Durch höhere Temperatur wird sie zersetzt. In Wasser ist das Chlorophyll vollkommen unlöslich, Alkohol ist das beste Lösungsmittel, wiewohl auch er nur wenig davon aufnimmt. Feucht wird es sogleich gelöst, nach dem Trocknen nur all-

mählig. Wasser fällt diese Lösung vollständig. Aether verhält sich ganz wie Alkohol. Schwefelsäure löst es mit smaragdgrüner Farbe und es wird daraus durch Wasser zum größten Theil abgeschieden, während die saure Flüssigkeit eine Aquamarinfarbe annimmt. Aehnlich verhält sich Salzsäure, bei vorsichtigem Verdampfen kann alle Säure verjagt werden und unverändertes Blattgrün bleibt zurück. Durch Chlor wird es sehr leicht gebleicht, durch Salpetersäure ohne Gasentwicklung brandgelb gefärbt und aus der Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt.

Von Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst. Beim Verdampfen der Kalisolution setzt sich Chlorophyllkali ab, was sich leicht mit schön grüner Farbe in Wasser löst. Kalk- und Barytwasser gehen mit Blattgrün hellgrüne Niederschläge, aus denen Alkohol und Aether nichts auszieht; auch mit Bleioxid verbindet es sich. Das Chlorophyllkali wird durch Alaunlösung grün gefällt. — Aus getrockneten Blättern erhielt *Berzelius* eine kleinere Menge einer zweiten Modification des Blattgrüns, die in ihrem Verhalten gegen Reagentien dem vorhergehenden sehr ähnlich ist; nur verschieden ist es durch seine gelblichgrüne Farbe und seine Unfällbarkeit aus der salzsauren Lösung durch Wasser. — Die bei der Darstellung des Chlorophylls in Salzsäure ungelöst bleibende Substanz ist eine dritte Modification. Sie ist schwerlöslicher als die vorhergehenden in Alkohol und Aether, bei der trocknen Destillation liefert sie nicht wie die beiden andern ein rothes Sublimat. — Das Chlorophyll wird durch Schwefelwasserstoff nicht entfärbt. Durch Zink, was man in seine mit Salzsäure angesäuerte Lösung wirft, wird es gelb und erhält an der Luft theilweise seine grüne Farbe wieder.

Als Anhang zu den Farbstoffen wird hier abgehandelt das:

Polychrom, *Schillerstoff*, *Aesculin*, *Enallochrom*. Dieser Stoff ist nach der Beobachtung verschiedener Chemiker in vielen Pflanzen enthalten. Zuerst wurde er wohl von *Löseke* in dem Aufguss von *Griefsholz* (*Lignum nephriticum* von *Gulandina Moringa L.*) bemerkt. *Frischmann* fand ihn in der Rinde der *Roskastanie*, der *gemeinen Esche*; *Nolde* im *Quassienholz*. Später beschäftigten sich *Remmler*, *Raab*, *Martius*, *Minor*, *Dahlström*, *Kalkbrunner* mit der Untersuchung dieses Stoffes. Die genauere Kenntniss darüber verdankt man *Trommsdorff*. Man zieht am besten nach *Minor* die Rinde mit Wasser aus, fällt durch essigsäures Bleioxid; die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Bleioxid befreit und zur Syrupsconsistenz verdampft. Nach einigen Tagen kristallisirt das Polychrom, was man mit Wasser abwascht. *Trommsdorff* schreibt vor, die Rinde mit 8 Th. Alkohol auszuziehen, diesen bis auf $1\frac{1}{2}$ Th. abzudestilliren und den Rest der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Nach einigen Wochen erst hat sich das Polychrom abgesetzt, man wäscht es mit kaltem Wasser und löst es in einem Gemenge von Alkohol und Aether, was mehrmals wiederholt werden muss. Das Polychrom im reinen Zustande ist farblos, kristallinisch, von bitterem Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten. Bei durchfallendem Lichte erscheint die Lösung farblos, bei reflectirtem aber blau, was noch sichtbar ist, wenn $1\frac{1}{2}$ Million Th. Wasser nur 1 Th. Polychrom enthalten. 1 Th. desselben wird von 24 Th. kochendem Alkohol gelöst und scheidet sich daraus beim Erkalten pulverförmig ab. In wasserfreiem Aether ist es nur höchst wenig löslich. Säuren vernichten das Farbenspiel seiner wässrigen Lösung, Alkalien färben diese gelb und vermehren bedeutend das Schillern. Chlor färbt die Lösung roth und zerstört das Polychrom. In der Wärme schmilzt es zu einer dunkelbraunen, sich aufblähenden Masse. Es röthet Lackmus, giebt mit den Metalloxyden keine Niederschläge und mit den Alkalien keine kristallisirbaren Verbindungen. Nach *Trommsdorff d. J.* enthält es 52,452 Kohlenstoff, 4,876 Wasserstoff, 42,672 Sauerstoff, was dem Verhältniss $C_8 H_8 O_8$ entspricht.

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 Albumin oder Pflanzenleim; andere sind stickstofffrei und entstehen in gerb- oder gallensäurehaltigen 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 bitteren 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 bitteren Substanzen im Allgemeinen mit dem Namen *bitteren Extractivstoff* (*Principium extractivum amarum*) und theilte ihn ein in *milde bitteren*, *scharfen bitteren*, und *narkotisch bitteren 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, Rheinfarnbitter (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 Quecksilberoxidsalze 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, als 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, dass 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 süßem, dem Süßholz 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, außen 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 überläßt 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 ölarartigen, 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 Silberoxyd weiß, durch Chlorgold gelb, durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Bleiessig weiß, durch Gallustinctur grauweiß gefällt. — Wirkt drastisch purgirend, giftig.

Mudarin 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 Bleioxyd nicht gefällt. Wirkt brechenenerregend, purgirend, im reinsten Zustande giftig (*Tilloy*).

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

Narcissus), sowie in anderen Narzissen enthalten. — Weis, durchscheinend, von schwachem Geruch und Geschmack, zerfließlich, 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 heifs 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*. Weisse, 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 Quassiins 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 Quassiins 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 wässrigen 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 Milchsafte 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 säure 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 kristallisirt 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 Sauerstoff, 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 wässrige 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 $C_{15} H_{24} O_3$ 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 wässrigen Auszug der Polygala mit Bleizucker fällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, verdampft, den Rückstand mit Alkohol von 86° 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, Zöp-pritz*). — 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 Kristallen abgossenen 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 geprefsten Kristalle 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 Kristalle 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 Mechoinsäure (siehe unten).

Mechoinsäure, 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° , 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 Mechoinsäure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen oder kurzen vierseitigen Prismen, die bei 160° schmelzen und bei 165° 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 Mechoinsäure 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° , sublimiren bei 190° 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° nichts an Gewicht und ist nicht flüchtig. In Wasser und kaltem Alkohol nur wenig löslich; 100 Th. absoluter lösen bei 12° 1,31, Alkohol von 82° 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° 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 wässerigem 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 Lassaigue*.)

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 officinalis*. (*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 Lassaigue*.)

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 prachttolle 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>
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>
	Destillirtes	bei 100° getrocknetes Orcin.	
Kohlenstoff	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 ₁₆	— 59,36	C ₁₈	— 59,1
H ₂₂	— 6,66	H ₂₄	— 6,5
O ₇	— 33,98	O ₈	— 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 C₁₈H₂₆O₈ für das kristallisirte, die Formel C₁₈H₂₀O₈ für das wasserfreie und die Formel C₁₈H₁₆O₈ + 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 C₁₆N₂H₁₈O₇, die der andern durch die Formel C₁₆N₂H₁₆O₆ + 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

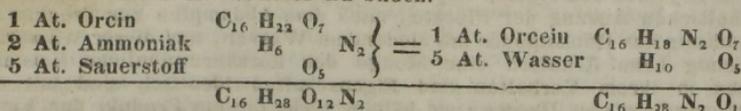
Auch auf diese Zahlen passen zwei Formeln, von denen es ohne Kenntnifs des Atomgewichts des Lecanorins schwer seyn würde zu entscheiden, welche die richtige ist; es sind die Formeln C₂₀H₁₈O₈ und C₁₈H₁₆O₈, beide geben in 100 Theilen berechnet:

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 grünlichen 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 eine sammtartige Ansehen geben. Nach der Behandlung mit Aether löst Alkohol einen zweiten Farbstoff mit blutrother Farbe auf, welcher nach dem Eintrocknen einen Goldglanz besitzt, dieß 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° 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° kein Wasser, bei 180° 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° 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.)

Indigo, blauer.

Formel: $C_{16} N_2 H_{10} O_2$. (W. Crum, Dumas, Erdmann.)

§. 206. Zur Darstellung eines reinen Indigo wird der im Handel vorkommende Indigo fein gepulvert, in einem wohlverschlossenen Gefäße mit Eisenvitriol, Kalkhydrat und Wasser (5 Indig, 10 Eisenvitriol, 15 Kalkhydrat und 60 Wasser) mehrere Tage sich selbst überlassen, die klare Flüssigkeit vermittelst eines Hebers abgezogen, mit verdünnter Salzsäure gemischt, der erhaltene Niederschlag sorgfältig mit reinem Wasser, zuletzt mit kochendem Alkohol, bis dieser farblos oder blaugefärbt durchgeht, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet. (Anstatt der Mischung von Eisenvitriol und Kalk bedient man sich mit gröfserem Vortheil noch einer schwachen Natronlauge [1 Th. Natron auf 20 Th. Wasser], in der man ein dem Natron gleiches Gewicht Stärkezucker gelöst hat.)

Reiner Indigo stellt ein tief dunkelblaues, beim Reiben mit einem glatten Körper metallisch kupferblaues Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Salzsäure, verdünnten Alkalien vollkommen unlöslich ist. In kleinen Mengen auf ein schwach glühendes Platinblech geworfen verflüchtigt er sich in purpurfarbenen Dämpfen ohne Rückstand von Kohle, in gröfseren Massen erhitzt condensiren sich diese Dämpfe auf der Oberfläche des Pulvers zu tiefdunkelblauen Nadeln oder geraden rhombischen Säulen, die sich als kristallinisches Netzwerk leicht von dem darunter liegenden verkohlten Theile abnehmen lassen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich reiner Indigo mit tief dunkelblauer Farbe; mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet er sich zu einer purpurrothen Masse, die sich ohne Erhitzung mit blauer Farbe in Wasser löst. Durch Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, durch Chlor und Brom erleidet er eine Veränderung, er färbt sich gelb und es entsteht eine Reihe von Zersetzungsprodukten, die sich mit gelber Farbe in Wasser oder Alkohol lösen. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge wird er ebenfalls verändert; beim Zusammenbringen mit desoxidirenden Materien, wie mit faulenden Pflanzenstoffen, Eisenoxidul, Zinn- und Manganoxidul bei Gegenwart einer löslichen alkalischen Basis, verliert er seine blaue Farbe und löst sich in der alkalischen Flüssigkeit völlig auf; dieselbe Veränderung erfährt er durch eine alkalische Auflösung von Traubenzucker; in letzterem Fall findet sich, nach der Ausfällung des gelösten Indigo's mit Salzsäure, in der sauren Flüssigkeit eine gewisse Menge Ameisensäure. In diesen Fällen entsteht weifser Indigo (*desoxidirter Indigo*).

Weifser Indigo.

Formel: $C_{16} N_2 H_{12} O_2$.

Zur Darstellung des weifsen Indigo wendet man dasselbe Verfahren an wie zur Gewinnung des reinen blauen Indigo's aus dem käuflichen Indig, mit dem Unterschiede jedoch, dafs man die Auflösung des weifsen Indigo's in der alkalischen Flüssigkeit, bei und nach der Fällung mit Salzsäure, aufs sorgfältigste vor aller Berührung mit der Luft schützt. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit ausgekochtem kaltem Wasser, oder im Anfange mit verdünnter schweflicher Säure, auf einem Filter so rasch als

möglich aus, bringt die feuchte Masse mit dem Filter auf einem trockenen Ziegelstein unter die Glocke einer Luftpumpe und läßt sie im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure trocknen. Man erhält eine compacte Masse, auferhalb von blauer, innerhalb von grauer oder graublauer Farbe, die letztere stellt den weissen Indigo dar, von dem man den blau-gefärbten Theil durch Abschaben trennt.

Der frisch gefällte Niederschlag des weissen Indigo erscheint in schmutzig weissen dicken Flocken, welche im Sonnenlichte glänzend sind und eine kristallinische Beschaffenheit zeigen. Der weisse Indigo ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichtlöslich in alkalischen Flüssigkeiten, ohne ihre Reaction aufzuheben. In Alkohol und Aether ist er mit gelber Farbe löslich.

Frischgefällter weisser Indigo färbt sich, der Luft ausgesetzt, sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch blau, purpurfarben. In trockenem Zustande verwandelt er sich langsamer, wiewohl nach einigen Tagen völlig, in blauen Indigo. Alle Auflösungen des weissen Indigo's lassen bei Berührung mit Luft den aufgelösten Indigo als dunkelblaues Pulver fallen.

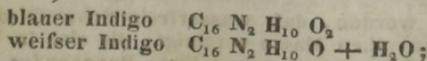
Die Auflösungen des weissen Indigo's in den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden sind gelb; Metallauflösungen werden davon gefällt, die Niederschläge, wenn sie an und für sich nicht blau sind, werden an der Luft blau. Manche davon, wie der Blei- und Silberniederschlag, geben beim trocknen Erhitzen purpurrothe Dämpfe. Die mit Eisenoxidul-, Zinnoxidul- und Bleioxidulsalzen entstandenen Niederschläge sind weifs, die Verbindungen mit Kobaltoxidul und Manganoxidul grün; Kupferoxidulsalze, so wie Eisenoxidulsalze werden zu Oxidulsalzen unter Fällung von blauem Indigo reducirt. (*Berzelius.*)

Nach *Runge* giebt eine alkalische Auflösung von weissem Indigo mit Eisenoxid- und Kupferoxidulsalzen Niederschläge, welche, trocken erhitzt, das erstere ein grünes, das andere ein gelbes kristallinisches Sublimat liefern; das Indigsilberoxid liefert auf demselben Wege orangegelbe, das Indiguecksilberoxid grasgrüne Kristalle. Diese Verbindungen verdienen eine genauere Untersuchung.

Ueber die Zusammensetzung des blauen und weissen Indigo.

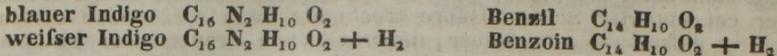
Die ersten zuverlässigen Analysen des blauen Indigo sind von *Walter Crum*; sie wurden von *Dumas* bestätigt, welcher die Formel $C_{16} N_2 H_{10} O_2$ dafür aufstellte. Spätere Analysen von *Erdmann* haben die Richtigkeit dieser Formel aufser allem Zweifel gestellt.

Was die Zusammensetzung des weissen Indigo's betrifft, so scheint aus der Untersuchung von *Dumas* hervorzugehen, dafs derselbe von dem blauen nur insofern abweicht, als er ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält. Man betrachtete früher den weissen und blauen Indigo als zwei Oxide des nemlichen Radikals, verschieden in ihrem Sauerstoffgehalte, und die Entstehung des farblosen Indigs durch Materien, welche eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, erklärte sich leicht durch eine Sauerstoffentziehung. Nach der Analyse des weissen Indigo von *Dumas* ist, wie erwähnt, sein Sauerstoffgehalt nicht kleiner als wie der des blauen, und die Ansichten, die man über die Constitution beider hegen kann, hängen von der Entscheidung der Frage ab, in welcher Form der Wasserstoff in dem weissen Indigo enthalten ist. Dieser Wasserstoff ist entweder darin in der Form von Wasser, oder in einer ähnlichen Weise darin vorhanden wie im Bittermandelöl. Nimmt man den Wasserstoff in der Form von Wasser darin an, so ist



es ist also hiernach der letztere das Hydrat eines niederen Oxids, ähnlich wie das Manganoxidulhydrat, was sein Wasser abgiebt, indem es in eine höhere Oxidationsstufe, in eine Art von Hyperoxid, übergeht.

Nach der andern Ansicht ist der blaue Indigo ähnlich dem Benzil, und der weisse dem Benzoin:



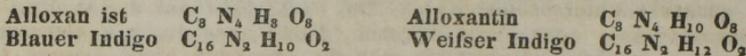
Beide sind sich darin ähnlich, dafs der Wasserstoff durch oxidirende Materien ohne Ersatz hinweggenommen werden kann; diese Hinwegnahme erfolgt bei dem Benzil durch Salpetersäure, Chlor etc., bei dem weissen Indigo durch den Contact mit Luft und andern sauerstoffhaltigen Körpern, die auf den neugebildeten blauen Indigo keine zersetzende Wirkung äufsern.

Das Verhalten des blauen Indigo's zu Traubenzucker bei Gegenwart von Alkalien scheint der ersteren Ansicht das Uebergewicht zu geben. Es ist erwähnt worden, dafs beim Zusammenbringen dieser drei Substanzen ein Theil des Zuckers in Ameisensäure übergeht, während der blaue Indigo zu weissem Indig wird. Wenn man nun den letzteren als die Wasserstoffverbindung des blauen betrachtet, so müfste hier nothwendig Wasser zersetzt worden seyn, durch dessen Sauerstoff der Wasserstoff des Zuckers hinweggenommen und Aequivalent für Aequivalent ersetzt werden würde. Auf der einen Seite hätte man also eine Wasserzerlegung anzunehmen, auf der andern eine Wasserbildung. Der Sauerstoff des Wassers würde seinen Wasserstoff abgeben, um mit dem Wasserstoff des Zuckers wieder Wasser zu bilden. Diefs ist nicht wahrscheinlich.

Wir kennen aber den weissen Indigo als einen Körper, welcher fähig ist, mit Oxiden in Verbindung zu treten, und es ist der Analogie angemessen, anzunehmen, dafs bei seiner Trennung von den Alkalien ein Aequivalent des Metalloxyds ersetzt wird durch ein Aequivalent Wasser.

Hiernach wäre also der weisse Indigo ein Hydrat eines Oxides, welches 1 At. Sauerstoff weniger enthält wie der blaue Indigo.

Vergleichen wir die Formel der beiden Indigo's mit den Formeln des Alloxans und Alloxantins, so finden wir in diesen beiden Körpern ganz das Verhalten des weissen und blauen Indigo's wieder, und kaum läfst sich ein Zweifel darüber hegen, dafs blauer Indigo und Alloxan, und weisser Indigo und Alloxantin in ihrer Constitution ähnlich sind.

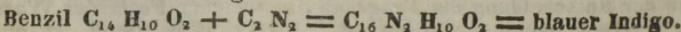


In dem Alloxantin haben wir 1 Aeq. Wasserstoff mehr wie im Alloxan, und da das letztere nachweisbar ein Hydrat ist, so ist kein Grund vorhanden die Existenz von fertig gebildetem Wasser in dem Alloxantin zu läugnen.

Hydrate von Wasserstoffverbindungen (ein Hydrat von Bittermandelöl und ähnlichen Körpern) sind aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

Nichtsdestoweniger verdient die Ansicht von *Dumas* Beachtung, da wir in den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit organischen Salzbasen (welche sich nicht als Oxide betrachten lassen) Wasserstoffverbindungen besitzen, welche eine gewisse Menge Kristallwasser in ihre Zusammensetzung aufnehmen.

Der blaue Indigo enthält zuletzt die Elemente von Cyan und Benzoyl oder Benzil, (es ist bekannt, dafs das Benzil mit kaustischen Alkalien eine indigblaue Auflösung bildet, die sich beim Erwärmen entfärbt). Wenn wir uns das Benzil vereinigt denken mit einem Aequivalent Cyan, so haben wir alle Elemente des Indigo's.



Indig-Schwefelsäuren.

Es ist erwähnt worden, dafs wasserfreie Schwefelsäure sich mit Indigo zu einer purpurrothen Masse vereinigt, die sich in Wasser ohne Erhitzung zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst. Rauchendes Vitriolöl löst den fünften Theil seines Gewichts gewöhnlichen Indigo unter Erwärmlung nach 24 Stunden vollkommen auf; diese Flüssigkeit mischt sich mit Wasser

unter starker Erhitzung, ohne einen unlöslichen Rückstand zu lassen. Bringt man reinen feingepulverten blauen Indigo mit 15 Theilen gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat, die man vor ihrer Anwendung einige Minuten im Sieden erhalten und wieder erkalten gelassen hat, oder 1 Theil eines feinen käuflichen Indigs mit 8 Th. Schwefelsäurehydrat zusammen, so erfolgt nach einigen Tagen in gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 50 bis 60° eine vollkommene Lösung; sie ist tief blau und läßt sich meistens ohne Absatz mit Wasser mischen. Nimmt man auf einen Theil reinen Indigo nur 8—10 Theile Schwefelsäure, so bleibt in allen Fällen ein purpurrothes Pulver, was in verdünnten Säuren unlöslich ist, aber in reinem Wasser, beim fortgesetzten Waschen, eine klare dunkelblaue Auflösung bildet.

Was die Schwefelsäure in der blauen Auflösung enthält ist *Indigschwefelsäure*, der in Säuren unlösliche purpurrothe Absatz ist *Purpurschwefelsäure*. Beide sind Verbindungen von Schwefelsäure mit Indigo, der durch die Berührung mit dieser Säure eine Veränderung erlitten hat. *Walter Crum*, welcher diese Verbindungen zuerst einer Untersuchung unterwarf, beobachtete, daß die Indigschwefelsäure, mit einem Alkali gesättigt, einen blauen Niederschlag gab (*blauer Carmin*), der in salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich, in reinem Wasser leicht löslich war; er fand ferner, daß die blaue Auflösung der Purpurschwefelsäure in Wasser sich gegen die Salze der alkalischen Basen ganz gleich verhielt, nur war der Niederschlag nicht blau, sondern purpurroth; er hielt ihn für identisch mit dem purpurrothen Körper, der beim Verdünnen der Indiglösung ungelöst zurückblieb. Den ersteren Körper bezeichnete er mit *Coerulin*, den andern mit *Phoenicin* (*Indigpurpur*; *Berzelius*). *Berzelius* zeigte später, daß beide Substanzen Verbindungen sind von verändertem Indigo mit Schwefelsäure, die sich mit alkalischen Basen zu leicht in reinem Wasser löslichen, aber in salzhaltenden Flüssigkeiten unlöslichen Salzen verbinden; woher es denn kommt, daß blaue und purpurrothe Niederschläge durch Salze mit alkalischer Basis aus ihren wässerigen oder sauren Auflösungen erhalten werden. Legt man in die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung reine Wolle oder Wollenzeug, so färbt sich dieses blau und die Auflösung wird farblos. Die Farbe läßt sich der Wolle weder durch Wasser noch durch Alkohol, leicht aber durch kohlensaures Ammoniak entziehen. Verdampft man die erhaltene blaue Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so trennt er sich in zwei Ammoniaksalze, von denen das eine ungelöst zurückbleibt. Das in Alkohol lösliche enthält (nach *Berzelius*) indigblauunterschwefelsaures, das darin unlösliche Ammoniaksalz indigblauschwefelsaures Ammoniak. Beide lösen sich leicht in Wasser und geben, das erstere mit basischem, das andere mit neutralem essigsaurem Bleioxid blaue Niederschläge, die, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, in Schwefelblei und in lösliche *Indigunterschwefelsäure* oder *Indigschwefelsäure* zerlegt werden.

Frisch aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellt, sind die abgeschiedenen Indigschwefelsäuren schwach gelblich oder farblos und geben, im luftleeren Raume über Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure abgedampft, dunkelgelbe zähe Massen, die an der Luft schmutzgrün und zuletzt blau werden. An freier Luft bei 50° abgedampft färben sie sich rasch und hinterlassen blaue, an der Luft feucht werdende Massen von Indigblauunterschwefelsäure oder Indigblauschwefelsäure. Diese beiden Säuren sind leicht löslich in Alkohol, sie werden durch Schwefelwasserstoff unter Fällung von Schwefel, bei Berührung mit Zink oder Eisen, ohne Gasentwicklung farblos; es entstehen in letzterem Fall Zink- oder Eisenoxidsalze dieser Säuren, welche an der Luft mit großer Schnelligkeit Sauerstoff anziehen, wodurch die ursprüngliche blaue Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Die beiden Indigschwefelsäuren bilden mit Basen eine Reihe von Salzen, von denen sich die Verbindungen mit alkalischen Basen durch ihre Unlöslichkeit in salzhaltigen Flüssigkeiten auszeichnen. Wenn die mit

Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung von der Purpurschwefelsäure abfiltrirt und mit einem löslichen Kalisalze (Salpeter ausgenommen, durch den die Farbe zerstört wird), essigsaurem, kohlensaurem Kali, gesättigt wird, so schlägt sich schwefelsaures und indigschwefelsaures Kali in Gestalt eines aufgequollenen blauen Pulvers nieder. Wird es auf einem Filter ausgewaschen, bis das Waschwasser anfängt sich dunkelblau zu färben, sodann in Wasser vertheilt, dieses zum zweitenmale mit essigsaurem Kali gesättigt und diese Operation so oft wiederholt, als sich noch schwefelsaures Kali als Beimischung des blauen Niederschlags nachweisen läßt, zuletzt der feuchte Brei mit Alkohol vollständig ausgewaschen, so nimmt dieser das essigsaure Kali hinweg und es bleibt reines indigblauschwefelsaures Kali zurück.

Dieser Niederschlag ist es, der in Deutschland *blauer Carmin*, in Frankreich mit löslichem Indigo (*Indigo soluble*) bezeichnet wird.

Aus einer kochendheissen verdünnten Auflösung des obenerwähnten Kalisalzes, die man mit einer Auflösung von Chlorbarium mischt, erhält man nach dem Filtriren eine tiefblaue Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Art von Gallerte, welche leicht auszuwaschen ist, gesteht. (*Dumas.*) Dieser Niederschlag enthält stets eine gewisse Menge Kali. (*Dumas.*)

Die indigblauunterschwefelsauren Salze unterscheiden sich von den indigblauschwefelsauren durch ihre bei weitem grössere Löslichkeit in Wasser. Namentlich sind die Baryt- und Bleisalze der Indigblauunterschwefelsäure leicht in Wasser löslich, ihre Zusammensetzung ist noch nicht näher erforscht.

Die löslicher indigblauschwefelsauren Salze erleiden in Berührung mit überschüssigen kautischen Alkalien eine Veränderung, welche derjenigen wahrscheinlich ähnlich ist, die der blaue Indigo, mit denselben Körpern behandelt, in höherer Temperatur erfährt. (Siehe Zersetzungsprodukte des blauen Indigo's durch kautische Alkalien.)

Indigblauschwefelsaures Kali in 50 Th. Kalkwasser gelöst, färbt sich beim Erwärmen in einem verschlossenen Gefässe grün, und wird bei diesem Zeitpunkt durch Säuren wieder blau; längere Zeit erwärmt nimmt die Flüssigkeit eine Purpurfarbe an, während sich beim Erkalten ein braungefärbter Kalkniederschlag bildet.

Geschieht diese Behandlung bei Zutritt der Luft, so durchläuft die Lösung alle Farben von grün, purpurroth, hochroth und nimmt zuletzt eine rein gelbe Farbe an. Diese Farben entsprechen drei von einander verschiedenen Zersetzungsprodukten, welche saure Eigenschaften besitzen und mit Leichtigkeit erhalten werden können, wenn die kalkhaltigen Flüssigkeiten durch Kohlensäure vom Kalke befreit und zur Trockne abgedampft werden.

Die purpurrothe Flüssigkeit giebt einen Rückstand, der nach der Behandlung mit Alkohol, welcher sich damit gelb färbt, in Wasser wieder mit purpurrother Farbe löslich ist. Diese Auflösung bildet mit neutralem essigsaurem Bleioxid einen braunrothen Niederschlag, aus welchem mit Schwefelwasserstoff eine mit Purpurfarbe in Wasser lösliche Säure abgetrennt wird. *Berzelius* bezeichnet sie mit *Purpurinschwefelsäure*. Die mit neutralem essigsaurem Bleioxid gefällte Flüssigkeit giebt mit Bleiessig einen zweiten Niederschlag von grauer Farbe.

Sucht man bei Behandlung des indigblauschwefelsauren Kali's, durch beschränkten Zutritt der Luft, den Punkt zu treffen, wo die Flüssigkeit hochroth erscheint, und behandelt sie auf gleiche Weise, so erhält man bei Digestion der durch Abdampfen gewonnenen dunkelbraunen, ins Grüne ziehenden Masse mit Alkohol eine gelbe Auflösung und einen rothen Rückstand, der sich mit schön rother Farbe in Wasser löst.

Die gelbe alkoholische Auflösung enthält eine kristallisirbare gelbe Säure, die man, an Bleioxid gebunden, beim Vermischen derselben mit essigsaurem Bleioxid und durch Zersetzung des gebildeten citrongelben Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff erhält. *Berzelius* nennt sie *Flavinschwefelsäure*.

Die wässrige schön rothe Auflösung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes wird durch Bleiessig blafsroth niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff scheidet aus diesem Niederschlag eine rothe, nach dem Verdunsten extractähnliche Säure, aus welcher Alkohol eine rothgelbe Säure (*Berzelius Fulvinschwefelsäure*) auszieht, während eine rothe nicht kristallinische Masse von sauren Eigenschaften zurückbleibt, die *Berzelius Rufinschwefelsäure* nennt. Alle diese Produkte bedürfen einer genauern Untersuchung.

Alle indigschwefelsauren Salze lösen sich in Aetzkalilauge in der Kälte auf, wobei sie ihre blaue Farbe in Gelb umändern; hierbei entwickelt sich Ammoniak. Diese Auflösungen werden beim Sättigen mit einer Säure wieder tief indigblau; wird hingegen die alkalische Auflösung erwärmt, so verliert sie ihr Vermögen durch Säuren wieder blau zu werden.

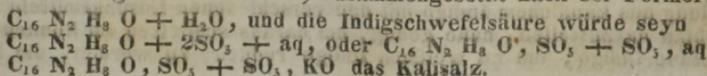
Durch Salpetersäure, Chlor und Brom wird die blaue Farbe aller indigblauschwefelsauren Salze zerstört, die Flüssigkeiten nehmen eine gelbe Farbe an.

Die *Purpurschwefelsäure* (Phöbicinschwefelsäure, *Berzelius*) erzeugt sich bei der Behandlung des Indigo's mit englischer Schwefelsäure, bei Anwendung von rauchender Nordhäuser Schwefelsäure vorzüglich nur dann, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt. Wie erwähnt bleibt sie beim Verdünnen des schwefelsauren Indigo's ungelöst zurück, und kann auf einem Filter von der Auflösung getrennt werden. Mit reinem Wasser gewaschen löst sich die Purpurschwefelsäure mit der nemlichen blauen Farbe auf, welche die Indigblauschwefelsäure charakterisirt; allein diese Auflösung giebt, mit Alkalien oder mit essigsaurer Kali, Salmiak, Bittererde-, Kupferoxid-, Zinnoxid-, Eisenoxidul-, Thonerde-Salzen gesättigt, flockige purpurfarbene Verbindungen von Purpurschwefelsäure mit den Basen dieser Salze. Das Ammoniak- und Natronsalz dieser Säure sind am leichtesten, schwerer löslich sind ihre Verbindungen mit Talkerde, Zinnoxid und Kupferoxid, und am vollkommensten wird die Purpurschwefelsäure durch Alaun und Chlorcalcium gefällt. Das Ammoniaksalz, oder richtiger vielleicht die durch Salmiak aus der wässrigen Purpurschwefelsäure gefällte Verbindung giebt trocken erhitzt, unter Entwicklung eines rothen Gases, dem sublimirten Indigblau ähnliche Kristalle, welche zuweilen einen grün metallischen Glanz haben und beim Glätten braun-, nicht kupferglänzend werden.

Die purpurschwefelsauren Salze lösen sich leichter in Alkohol als in Wasser, die wässrige Auflösung derselben verliert durch alle reducirenden Materien ihre blaue Farbe; sie verhalten sich gegen Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol und Kalk etc. genau wie die indigschwefelsauren.

Zusammensetzung der Indigschwefelsäuren.

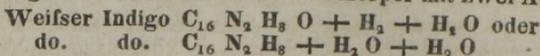
Nach der Untersuchung von *Dumas* enthält die Indigschwefelsäure in dem Kalisalz die Elemente des Indigo's, weniger 1 At. Wasser, verbunden mit 2 Atomen Schwefelsäure. Bei dem Zusammenbringen des Indigo's mit Schwefelsäure würde demnach entweder 1 At. fertig gebildetes Wasser aus dem Indigo austreten, und in dieser Beziehung wäre die Bildung der Indigschwefelsäure ähnlich der Entstehung der Aetherschwefelsäure (des sauren schwefelsauren Aethyloxids), oder es würde durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure aus dem Wasserstoff des Indigs und dem Sauerstoff der Schwefelsäure, oder aus den Bestandtheilen des Indigs selbst ein Atom Wasser neu gebildet, und dieses Wasser würde in den indigschwefelsauren Salzen ersetzbar seyn durch 1 At. Metalloxid. Nach der ersteren Ansicht wäre sonach der Indigo, ähnlich dem Alkohol, das Hydrat eines organischen Oxides, zusammengesetzt nach der Formel:



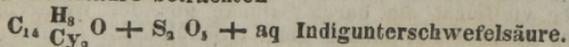
Das Verhalten der Indigschwefelsauren Salze scheint aber dieser Ansicht von der Natur des Indigs zu widersprechen. Als ein dem Aether ähnliches organisches Oxid würde der Indigo in der Indigschwefelsäure die Rolle einer Basis spielen, welche, wie das Aethyloxid, ersetzbar seyn müßte durch andere Metalloxide. Wenn es in der That gelänge, den Indigo (das Hydrat des Oxids) aus seiner schwefelsauren Verbindung, ähnlich wie Alkohol aus der Aetherschwefelsäure, wieder darzustellen, so liefse sich dieser Ansicht nichts entgegensetzen; allein dieß gelingt unter keinerlei Umständen.

Man gelangt zu noch sonderbareren Schlüssen, wenn man versucht die Zusammensetzung des weissen (reducirten) Indigo's mit der des blauen nach diesen Voraussetzungen in Beziehung zu bringen. Enthält der blaue Indigo ein Atom Sauerstoff in der Form von Wasser, so kann dieses Wasser bei seinem Uebergange in den Zustand des weissen Indigo's keine Aenderung erlitten haben.

Der weisse Indigo könnte hiernach also nur seyn entweder die Wasserstoffverbindung eines Oxids, was die Natur einer Salzbasis besitzt, oder eine Verbindung von einem sauerstofffreien Körper mit zwei Atomen Wasser.



Keine von diesen Formeln hat in Hinsicht auf die Constitution des weissen Indigo's die mindeste Wahrscheinlichkeit für sich, und es bleibt nichts anderes übrig, als die Indigschwefelsäure zu derjenigen Klasse von Verbindungen zu stellen, zu welcher die Aetherunterschweifelsäure gehört. *Dumas* ist geneigt, den blauen Indigo als die Wasserstoffverbindung von Benzoyl (oder vielleicht von Benzil) zu betrachten, in welchem letzteren, nemlich dem Benzoyl, 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Cyan, nach folgender Formel: $C_{14} \begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix} \} O + H_2$, und in diesem Fall müßte man den weissen Indigo als $C_{14} \begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix} O + 2H_2$ und die Indigschwefelsäure als Indigunterschweifelsäure betrachten



Diese Säure würde demnach entstehen durch Bildung von 1 Atom Wasser aus 1 Aeq. Sauerstoff, von zwei Atomen Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasserstoff aus 1 At. Indigo. Die Ansicht, daß die Indigschwefelsäure keine Schwefelsäure, sondern Unterschweifelsäure enthält, hat die Existenz einer großen Anzahl ähnlicher Verbindungen für sich und ist unter allen die wahrscheinlichste.

Die purpurschwefelsauren Salze enthalten nach *Dumas* eine aus 2 Atomen Indigo und 2 Atomen Schwefelsäure zusammengesetzte Säure, die zusammen 1 At. Basis sättigen.

Alle Beobachtungen, die man über das Verhalten des weissen Indigo's angestellt hat, beweisen, daß sein Uebergang in blauen Indigo von einer Sauerstoffaufnahme bedingt ist. Ist nun der weisse Indigo ein Hydrat, was höchst wahrscheinlich ist, und tritt bei seiner Oxidation das Hydratwasser aus, so wird sich sein Gewicht beim Uebergange in blauen Indigo um das Gewicht des ausgetretenen Wasserstoffs vermindern, und es läßt sich den Versuchen, die man angestellt hat, um aus der Menge des aufgenommenen Sauerstoffgases oder aus der Menge von Kupferoxid, was davon zu Oxidul oder Metall reducirt wird, die Gewichtszunahme zu bestimmen, welche der weisse Indigo erfahren muß um in blauen Indigo überzugehen, kein, diesen Gegenstand entscheidendes, Gewicht beilegen.

Berzelius fand, daß 100 Th. Indigblau bei ihrer Entstehung aus weissem Indigo 4,65 Th. Sauerstoff aufgenommen hatten; dieß ist der berechneten Menge Sauerstoff (6,015), bei der Schwierigkeit, sich durch Behandlung aus käuflichem Indigo mit den verschiedenen Lösungsmitteln reines Indigblau darzustellen, nahe genug, um daraus schliessen zu können, daß der blaue Indigo, um zu weissem Indigo reducirt zu werden, die Hälfte

seines Sauerstoffs abgibt. Bei der Oxidation des weissen Indigo's bei Gegenwart von einem freien Alkali entsteht neben blauem Indigo offenbar auf Kosten des freien Sauerstoffs eine gelbe oder vielmehr gelbrothe Materie, und die Sauerstoffquantität, welche absorbirt wird, ist weit grösser, als sie der Rechnung nach seyn sollte. Eine ähnliche gelbe Substanz bildet sich bei allen Reductionen des blauen Indigo's, sobald die reducierende Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Alkali euthält.

Oxidationsprodukte des blauen Indigo's.

Isatin.

Durch Behandlung des blauen Indigo's mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali erhält man als eins der interessantesten Oxidationsprodukte des Indigo's das von *Erdmann* und *Laurent* gleichzeitig entdeckte *Isatin*. Zu seiner Darstellung wird das mit Wasser fein abgeriebene Indigblau in einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, was man in 20—30 Th. Wasser zuvor gelöst hat, gelinde erwärmt, wo sich der Indigo im Anfange ohne Gasentwicklung, zu Ende mit sehr schwacher Entwicklung von kohlensaurem Gas zu einer tief gelbbraunen Flüssigkeit löst, aus welcher nach dem Erkalten und Abdampfen das Isatin kristallisirt. Die erhaltenen Kristalle reinigt man durch wiederholte Kristallisation aus Wasser, zuletzt aus Alkohol.

Das Isatin bildet dunkelmörgebrothe oder gelbrothe Kristalle (Combinationen eines rhombischen Prisma's), welche, aus weingeistigen Flüssigkeiten erhalten, einen starken Glanz besitzen; sie sind in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Auflösungen färben die Haut und ertheilen ihr einen unangenehmen Geruch. Die Kristalle zerlegen sich beim Erhitzen und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. Durch Chlor wird es in Chlorisatin und Bichlorisatin verwandelt. In ätzenden Alkalien aufgelöst geht es in Isatinsäure über.

Nach *Laurent's* und *Erdmann's* Analyse entspricht die Zusammensetzung des Isatins genau der Formel $C_{16} N_2 H_{10} O_4$, welche von der des blauen Indigo's durch zwei Atome Sauerstoff differirt, den derselbe aus der Chromsäure aufnimmt, um in Isatin überzugehen.

Isatinsäure.

Das Isatin löst sich in Kalilauge mit dunkelpurpurother Farbe auf, die sich beim Erwärmen in Hellgelb umändert; beim Abdampfen erhält man aus dieser Flüssigkeit ein kristallinisches Kalisalz, was in Alkohol löslich ist und daraus in harten, farblosen, kleinen Prismen kristallisirt. Wird eine Auflösung dieses Kalisalzes mit essigsäurem Bleioxid vermischt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine saure farblose Flüssigkeit liefert, aus welcher bei freiwilligem Verdampfen *Isatinsäurehydrat* als weisses, kaum kristallinisches Pulver erhalten wird. Diese Säure ist in kaltem Wasser vollständig löslich, wird aber beim Erhitzen ihrer wässrigen Auflösung zersetzt in Wasser und Isatin, mit dessen Entstehung die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt. Die löslichen isatinsäuren Salze verhalten sich gegen Mineralsäuren auf eine ähnliche Weise; werden ihre Auflösungen in der Kälte damit versetzt, so bemerkt man keine Veränderung, beim Erwärmen der Mischung wird sie rasch rothgelb gefärbt und sie setzt alsdann beim Erkalten Isatin in Kristallen ab.

Nach der Analyse ihres Silbersalzes enthält die an Basen gebundene Isatinsäure die Elemente des Isatins plus 1 At. Wasser.

$C_{16} N_2 H_{12} O_5$ Formel der an Basen gebundenen Isatinsäure.

$C_{16} N_2 H_{12} O_5 + AgO$ isatinsäures Silberoxid.

Diese Säure entsteht mithin auf eine ähnliche Art wie die Benzilsäure aus Benzil; allein das hinzugetretene Atom Wasser ist darin sehr schwach ge-

bunden und trennt sich von dem Hydrate der Säure durch schwache Erwärmung, wodurch sie wieder in Isatin übergeht.

Isatinsaures Kali giebt mit Barytsalzen einen weissen, in heissem Wasser löslichen, mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit ebenfalls löst, wobei sich ein Theil durch Abscheidung von Metall schwärzt. Die heisse Auflösung des Silbersalzes setzt theils blättrige, theils körnige Kristalle ab.

Isatin verbindet sich mit Ammoniak zu dem Ammoniaksalz einer neuen Säure, welche die Elemente von 3 At. Isatin und 2 At. Wasser enthält. (Laurent.)

Isatyd.

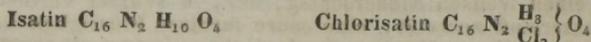
Löst man Isatin durch Erwärmen in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium auf, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung ein weisses, ins Gelbliche ziehendes, nicht kristallinisches Pulver ab, welches frei von Schwefel ist. Erdmann bezeichnet diese Substanz mit *Isatyd*; sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, leicht löslich in Ammoniak und kaustischen Alkalien mit dunkelrother Farbe, welche beim Erwärmen der Auflösung in gelb übergeht. Die concentrirte Auflösung in Kali setzt beim Erkalten Kristalle ab, mit Salzsäure übersättigt bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag.

Die Zusammensetzung des Isatyds drückt Erdmann durch die Formel $C_{16} H_{12} N_2 O_3$ aus, wonach es aus Isatin durch Entziehung von zwei Atomen Sauerstoff und durch Hinzutreten von 1 At. Wasser entstehen würde; da aber die Bestimmung des Stickstoffgehalts versäumt wurde, so bleibt ein Hinzutreten von Stickstoff in der Form von Ammoniak ungewiss. Die Formel $C_{15} N_4 H_{10} O$ ist dem ausgemittelten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (68,42 C, 4,34 H) nicht entgegen.

In einer Darstellung von Isatyd, zu welcher sich Erdmann, anstatt frischen Schwefelammoniums, der Flüssigkeit bediente, aus welcher von einer früheren Bereitung Isatyd sich ausgeschieden hatte, erhielt er anstatt eines weissen Isatyds ein violettes kristallinisches Pulver, was in seinem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Formel $C_{16} N_4 H_{12} O$ nahe kommt.

Verhalten des Isatins zu Chlor.

Beim Sättigen einer Auflösung von Isatin mit Chlor entstehen zwei chlorhaltige neue Verbindungen, von denen die eine, das Chlorisatin, dem Isatin in seiner Zusammensetzung insofern ähnlich ist, als beide einerlei Anzahl von Atomen an Elementen enthalten. In dem Chlorisatin finden sich aber 2 At. Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 2 At. Chlor.



In dem Bichlorisatin finden sich 4 Atome Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 4 At. Chlor $C_{16} N_2 \begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix}} \right\} O_4$.

Die beiden neu entstandenen Produkte der Einwirkung des Chlors auf Isatin sind in kaltem Wasser kaum löslich, sie scheiden sich bei ihrer Bildung in Gestalt eines gelben flockigen, etwas kristallinischen Niederschlags ab und lassen sich durch Kristallisation aus Alkohol von einander trennen. In Alkohol lösen sich beide leicht auf; die Auflösung giebt, concentrirt und erkaltet, im Anfange Kristalle von Chlorisatin; die aus der Mutterlauge sich bildenden Kristalle sind Bichlorisatin.

Chlorisatin.

Das Chlorisatin kristallisirt in durchsichtigen, orangegelben, vierseitigen, geruchlosen Prismen und Blättchen von bitterm Geschmack, es subli-

mit über 160° unter theilweiser Zersetzung, löst sich kaum in kaltem, in 50 Th. siedendem Wasser; in heißem Alkohol ist es leicht mit tief orange-gelber Farbe löslich, 100 Theile Alkohol von 14° lösen 0,455. Die Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in concentrirter Schwefelsäure ist es löslich und wird durch Wasser wieder daraus dem Anschein nach unverändert abgeschieden. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt wird es zersetzt. In Silbersalzen bringen die Auflösungen des Chlorisatins keinen Niederschlag von Chlorsilber hervor.

Chlorisatinsäure.

Gegen kaustische Alkalien verhält sich das Chlorisatin genau wie das Isatin; in Actzkali gelöst und erwärmt verwandelt sich die anfänglich entstehende dunkelrothe Färbung in Gelb, und es kristallisirt aus dieser Auflösung ein hellgelbes Kalisalz einer neuen Säure, welche die Elemente des Chlorisatins plus 1 At. Wasser enthält. Die Säure selbst läßt sich aus dem Kalisalz nicht darstellen, sie verhält sich von den Basen getrennt, mit denen sie verbunden war, wie die Isatinsäure in der Wärme, indem sie bei ihrer Abscheidung durch stärkere Säuren in Chlorisatin und Wasser zerfällt.

Chlorisatinsäures Kali. $C_{16} N_2 H_{18} Cl_2 O_5 + KO$. Dieses Salz bildet durchsichtige, schwefelgelbe, glänzende Schuppen oder vierseitige Nadeln; es ist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol löslich, die Auflösung schmeckt bitter und giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag von chlorisatinsäurem Silberoxid, welcher in siedendem Wasser löslich ist. Mit einer gesättigten Auflösung von Chlorbarium vermischt erhält man tiefgelbe oder blafsgelbe Blätter von dem entsprechenden Barytsalz. Das eine dieser Barytsalze, das hellgelbe, enthält 1 Atom, das dunkelgelbe 3 Atome Kristallwasser, welche bei 160° entweichen.

Chlorisatinsäures Bleioxid erhält man aus dem Kalisalz und essigsäurem oder salpetersäurem Bleioxid in der Form eines glänzend gelben galertartigen Niederschlags, der sich nach einigen Minuten in ein scharlachrothes kristallinisches Pulver verwandelt; dieses Bleisalz löst sich in siedendem Wasser und setzt sich daraus wieder mit rother Farbe ab. Das rothe Salz ist nach der Formel $C_{16} N_2 H_{18} Cl_2 O_5, PbO + 2aq$ zusammengesetzt.

Bichlorisatin.

Das Bichlorisatin erhält man aus der alkoholischen Lösung in kleinen morgenrothen glänzenden Nadeln und Blättchen, es ist in Wasser und Alkohol etwas löslicher als Chlorisatin, 100 Theile Alkohol von 0,830 lösen 3,40 Bichlorisatin; in seinem übrigen Verhalten und Eigenschaften ist es dem Chlorisatin sehr ähnlich.

Bichlorisatinsäure.

Ganz mit den nemlichen Erscheinungen, welche die Bildung des isatin- und chlorisatinsäuren Kali's begleiten, entsteht bei Behandlung des Bichlorisatins mit Kalilauge bichlorisatinsäures Kali. Die concentrirte Auflösung giebt nach dem Erkalten dieses Salz in hellgelben Schuppen, die man durch neue Kristallisationen aus Alkohol rein erhält.

Die Bichlorisatinsäure ist beständiger wie die Chlorisatinsäure, sie läßt sich durch Mineralsäuren aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes in der Form eines gelben Pulvers gewinnen, was sich ziemlich leicht in Wasser löst, aber beim Trocknen schon in gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt in Wasser und Bichlorisatin. Die gesättigte wässrige Auflösung dieser Säure auf 60° erwärmt trübt sich und setzt Bichlorisatin ab. Die heiß gesättigte Auflösung des bichlorisatinsäuren Kali's erstarrt zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse. Aus Wasser kristallisirt enthält das Kalisalz 2 Atome, aus Weingeist 1 Atom Kristallwasser.

Das Baryt- und Silbersalz der Bichlorisatinsäure sind den chlorisatinsäuren ähnlich. Das Bleisalz ist gelb und behält diese Farbe unverändert; das Kupfersalz besitzt im Augenblick der Darstellung die Farbe des Eisenoxidhydrates, in wenigen Augenblicken wird es aber blafsgrünlichgelb, zuletzt carminroth.

Durch die Einwirkung des Broms auf Isatin entsteht Bromisatin und Bibromisatin, von ähnlichen Eigenschaften und analoger Zusammensetzung wie die beschriebenen Chlorverbindungen. Das Bibromisatin verwandelt sich, in Alkalien gelöst, in Bibromisatinsäure.

Das Verhalten des Isatins zu Chlor ist dem der salicyligen Säure sehr ähnlich, wahrscheinlich verhalten sich die verschiedenen Chlorverbindungen zu Ammoniak auf eine ähnliche Weise wie das Chlorsalicyl.

Chlorisatyd.

Löst man Chlorisatin in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in der Wärme auf und läßt die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein weißes oder gelblichweißes, wenig kristallinisches, schwefelfreies Pulver aus, welches *Erdmann* mit *Chlorisatyd* benannt hat. Das Chlorisatyd ist in Wasser sehr wenig, in Ammoniak und Alkalien mit rother Farbe löslich, welche beim Erwärmen blafs gelb wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_4$.

Beim Erhitzen wird das Chlorisatyd zersetzt in Wasser, Chlorisatin und in einen neuen Körper, den *Erdmann* *Chlorindin* nennt; der letztere bleibt als violettes Pulver im Rückstand, seine Formel ist $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$.

Die Auflösung des Chlorisatyds in Kalilauge giebt nach dem Concentriren und Verdampfen ein Kalisalz einer neuen Säure, der *Chlorisatydsäure*.

Das Bichlorisatin verhält sich gegen Schwefelammonium ähnlich wie das Chlorisatin, es entsteht daraus Bichlorisatyd und durch dessen Auflösung in Alkali Bichlorisatydsäure.

Sulfisatyd.

Eine Auflösung von Isatin in Alkohol, die man mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, wird unter Absatz von Schwefel hellgelb und längere Zeit am Lichte stehend, röthlich; durch Zusatz von Wasser erhält man daraus einen bräunlichrothen Niederschlag, welcher 24,70 — 24,27 Schwefel, 53,51 Kohlenstoff, 3,40 Wasserstoff (Stickstoff nicht ausgemittelt) enthält. *Erdmann* nennt diesen Körper *Sulfisatin*.

Sulfochlorisatyd.

Sättigt man eine Auflösung von Chlorisatin in Alkohol mit Schwefelwasserstoffgas, so schlägt sich ein weißer pulveriger Körper nieder, aus dem man durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser noch mehr erhält. Durch die Analyse desselben erhielt *Erdmann* 31,09 Schwefel, 41,7 Kohlenstoff, 2,37 Wasserstoff (Chlor und Stickstoff unbestimmt).

Chloranil.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf eine warmgehaltene Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol entsteht unter andern Produkten ein aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor zusammengesetzter Körper, welcher von *Erdmann* entdeckt und mit *Chloranil* bezeichnet worden ist. Bei seiner Darstellung erhält man es eingemengt in eine öartige Flüssigkeit, die, durch Wasser und Alkohol hinweggenommen, das Chloranil in der Form von blafs gelben perlmutterglänzenden Schuppen hinterläßt. Das Chloranil ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, leichter in heissem

Alkohol und daraus kristallisirbar; es erleidet durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure keine Veränderung, verflüchtigt sich in gelinder Wärme und sublimirt ohne zu schmelzen und ohne Rückstand; rasch erhitzt schmilzt es unter Zersetzung. Die Zusammensetzung des Chloranils wird durch die Formel $C_6 O_2 Cl_4$ ausgedrückt. Löst man es in kaustischer Kalilauge auf, so tritt die Hälfte seines Chlors an Kalium, dessen Sauerstoff seine Stelle einnimmt, es entsteht Chlorkalium und Chloranilsäure, $C_6 O_3 Cl_2$. In Schwefelkalium löst sich Chloranil mit gelber Farbe; diese Auflösung giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag, sie färbt sich an der Luft, alle Nuancen von Roth durchlaufend, bis sie zuletzt purpurroth und unter Absatz eines schwarzen unlöslichen Körpers undurchsichtig wird.

Chloranilsäure.

Die heisse Auflösung des Chloranils in Kalilauge giebt beim Erkalten bräunlich purpurrothe glänzende Prismen von chloranilsaurem Kali. Eine Auflösung dieses Kalisalzes giebt kalt mit Salzsäure vermischt röthlich-weiße glänzende kleine Schuppen von Chloranilsäurehydrat; in der Wärme abgeschieden setzt sie sich in mennigrothen Körnern, oder in gelbrothen Blättchen von starkem Glanz aus der Flüssigkeit beim Erkalten ab. In reinem Wasser löst sich die Chloranilsäure mit violettrother Farbe, sie wird aus dieser Auflösung durch Schwefel- und Salzsäure gefällt; durch Salpetersäure wird sie rasch und schnell zersetzt. In der Wärme ist sie unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Die kristallisirte Säure enthält 2 At. Wasser, von denen 1 Atom bei 115° entweicht, das andere ist Hydratwasser, was ohne Zersetzung durch Wärme nicht ausgeschieden werden kann.

Chloranilsaures Kali. $C_6 O_3 Cl_2, KO, aq.$ Dieses Salz zerlegt sich beim Erhitzen unter einer schwachen Verpuffung und unter Ausstossung purpurrother Dämpfe, es löst sich in Wasser und Alkohol mit purpurvioletter Farbe. Diese Auflösungen geben mit Silbersalzen chloranilsaures Silberoxid, $C_6 O_3 Cl_2, AgO$, in Gestalt eines rothbraunen Pulverigen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlags. Mit Ammoniak bildet die Säure kristallisirbares chloranilsaures Ammoniumoxid, was dem Kalisalz in seinem Verhalten ähnlich ist.

Chloranilammon und Chloranilam.

Chloranil löst sich beim Erwärmen in kaustischem Ammoniak mit blutrother Farbe, und diese Flüssigkeit giebt beim Erkalten und Verdampfen Kristalle von Chloranilammon; man erhält es in der Form von kleinen flachen kastanienbraunen Nadeln, die sich in kaltem Wasser, leichter in heissem mit purpurrother Farbe lösen. Diese Auflösung giebt durch Säuren keinen Niederschlag von Chloranilsäurehydrat, die Flüssigkeit färbt sich im Gegentheile dunkler, und aus einer mit Salzsäure versetzten gesättigten Lösung von Chloranilammon in Wasser setzen sich tiefschwarze Nadeln von Diamantglanz ab. Es ist dieß ein neuer Körper, den Erdmann mit Chloranilam bezeichnet.

Das Chloranilammon enthält die Elemente von 2 At. Chloranilsäure und 2 Aeq. Ammoniak, $C_{12} O_6 Cl_4, N_4 H_{12}$, im kristallisirten Zustande ausser diesen noch 9 Atome Wasser, die es beim Erwärmen abgiebt. Das Chloranilam enthält die Elemente des Chloranilammons minus 1 Aeq. Ammoniak, $C_{12} O_6 Cl_4, N_2 H_6$, im kristallisirten Zustande ausserdem noch 5 At. Wasser, welche bei 130° entweichen.

Chloranilammon und Chloranilam lassen sich nicht als Ammoniaksalze ansehen, da in beiden im trocknen Zustande das zur Bildung des Ammoniumoxids nöthige Atom Wasser fehlt; ebensowenig läßt sich annehmen, daß sie Chloranilsäure fertig gebildet enthalten, da ihre Auflösungen gegen Metallsalze ein den löslichen Chloranilsalzen durchaus unähnliches Verhalten zeigen. Durch kaustische Alkalien werden beide in chloranilsaure Salze dieser Basen unter Entwicklung von Ammoniak verwandelt.

Chloranilammon und Chloranilam bringen in salpetersaurem Silberoxid rothbraune voluminöse Niederschläge hervor, die sich in warmem Wasser, Ammoniak und Essigsäure vollständig lösen; nach der Fällung bleibt die Flüssigkeit violett gefärbt. Der Silberoxidgehalt dieser Verbindung wechselt zwischen 36,7 und 47 p. c., der erstere entspricht einer Verbindung, welche 1 Atom Silberoxid und die Elemente von 2 Atomen Chloranilsäure enthält.

Mit mäßig concentrirten Mineralsäuren zum Sieden erhitzt, werden Chloranilammon und Chloranilam in Chloranilsäure und in Ammoniak zersetzt.

Gechlortes Chlorindopten.

Werden die Produkte der Einwirkung des Chlors auf eine Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin, nachdem das Chloranil davon getrennt worden, der Destillation unterworfen, so bleibt ein brauner harzähnlicher Rückstand, aus dem sich durch fortgesetzte Einwirkung der Wärme ein flüchtiges halbflüssiges ölartiges Produkt entwickelt, was häufig von weissen langen Nadeln begleitet ist, die sich in dem Retortenhalse sublimiren. Wird das ganze Destillat mit Kallauge einer neuen Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich eine feste Substanz, der Rückstand löst sich auf und diese Auflösung giebt beim Erkalten prismatische Kristalle mit rhombischer Basis, die man durch neue Kristallisation aus verdünnter Kalilauge, in der sie in der Kälte schwerlöslich sind, rein erhält. Wird die wässrige Auflösung derselben mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, welcher eine neue Säure darstellt, die gechlorte Chlorindoptensäure, die sich mit den Dämpfen von siedendem Wasser verflüchtigt und in Nadeln sublimirt; sie ist in ihren Eigenschaften einem andern Körper ähnlich, den *Erdmann* durch directe Behandlung des Indigs mit Chlor bei der Destillation der erhaltenen Produkte erhielt. Gechlortes chlorindoptensaures Kali giebt mit Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag, der bei 110° getrocknet 20,08 bis 20,12 Kohlenstoff, 0,16 Wasserstoff, 34,12 — 33,34 Silberoxid und 46,64 — 46,98 Chlor in 100 Th. enthielt. Nach der Formel $C_{12}Cl_{10}AgO$, welche *Erdmann* diesem Silbersalze beilegt, sollte man 20,02 Kohlenstoff, 48,30 Chlor und 31,68 Silberoxid erhalten, eine Abweichung, die er durch eine Einmengung von chlorindoptensaurem Silberoxid erklärt. Vielleicht wäre dieser Körper, so wie das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure, am einfachsten durch Destillation von Schwefelsäure, Kochsalz, Chlorisatin oder Bichlorisatin mit oder ohne Zusatz von Braunstein zu erhalten.

Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigo.

Trockner Indigo erleidet weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° durch trocknes Chlorgas eine Veränderung. Mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau wird hingegen bei Einleiten von Chlorgas vollkommen zersetzt; bei niedriger Temperatur verwandelt sich das Indigblau in einen rostgelben oder orangefarbenen Brei, der bei Erwärmung harzähnlich zusammenbackt. Bei dieser Zersetzung wird das Wasser durch Salzsäure stark sauer und nimmt eine rothgelbe Farbe und einen Geruch nach Ameisensäure an; gasförmige Produkte bemerkt man dabei nicht. Wird Flüssigkeit und Niederschlag zusammen der Destillation unterworfen, so geht ein flüchtiges Produkt über, was sich im Hals der Retorte und der Vorlage in weissen Schuppen oder Nadeln anlegt; diefs ist ein Gemenge von zwei Körpern, dem Chlorindatmit und Chlorindoptensäure. Wird, nachdem dieses Produkt abnimmt, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Menge an Kristallen von einem Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin. Zuletzt bleibt nach dem Auskochen ein brauner harzartiger Körper zurück, welcher, in Aetzkali gelöst, durch Essigsäure daraus in reinem Zustande wieder fällbar ist. Aus der sauren Flüssigkeit, aus welcher Chlorisatin

und Bichlorisatin kristallisirt sind, erhält man bei weiterem Verdampfen Kristalle von Salmiak.

Chlorindoptensäure, Chlorindatmit, Chlorisatin, Bichlorisatin, das erwähnte Harz und Salmiak sind die einzigen Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigblau.

Chlorindatmit.

Behandelt man das erwähnte, durch Destillation erhaltene Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure mit kohlen-saurem Kali, so geht beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung Chlorindatmit mit den Wasserdämpfen über. Es ist weiß, schmelzbar zu einem farblosen Oele, mit siedenden Wasserdämpfen leicht flüchtig, von Fenchel- oder Körbel- (*Scandix Cerefolium L.*) Geruch. *Erdmann* fand es in 100 Theilen aus 36,89 Kohlenstoff, 2,23 Wasserstoff, 53,58 Chlor und 7,3 Sauerstoff zusammengesetzt.

Chlorindoptensäure.

Die nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits in der Retorte zurückbleibende Kaliverbindung erstarrt nach dem Concentriren und Erkalten zu einem Brei von feinen Kristallnadeln, welche durch neue Kristallisationen aus Weingeist rein erhalten werden. Dieses Kalisalz ist *chlorindoptensaures Kali*, aus dem man durch Zersetzung mit einer Säure *Chlorindoptensäure* in Gestalt von weißen Flocken erhält, welche einen widrigen Geruch besitzen. Die Zusammensetzung dieser Säure wird durch die Formel $C_{12} H_6 Cl_4 O$ oder $C_{12} H_4 Cl_6 + H_2 O$ ausgedrückt. Das Kalisalz bringt in Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag hervor, seine Formel ist $C_{12} H_4 Cl_6, AgO$. (*Erdmann.*)

Chlorindoptensäure und Chlorindatmit erhält man bei ihrer Darstellung gemengt mit einander. Dieses Gemenge, welches *Erdmann* mit *Chlorindopten* bezeichnet, führte bei der Analyse als einfachsten Ausdruck zur Formel $C_8 H_4 Cl_4 O$; als wahrscheinlichste Zusammensetzung muß aber die Formel $C_{24} H_{12} Cl_{12} O_2$ betrachtet werden (oder vielleicht $C_{24} H_{14} Cl_{12} O_2$), wonach das Chlorindopten gleiche Atomgewichte Chlorindoptensäure und Chlorindatmit enthält.

Die Einwirkung des Chlors auf Indigblau ist, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, dem Verhalten der Chromsäure ähnlich, mit dem Unterschied jedoch, daß sich anstatt *Isatin*, *Chlorisatin* und *Bichlorisatin* bildet. Ob das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure direct aus dem Indigo, oder durch die Einwirkung der Salzsäure auf Chlorisatin und Bichlorisatin entstanden sind, ist nicht ermittelt.

Die Formeln der aus dem Indigo durch die Einwirkung des Sauerstoffs, Chlors und Broms entstehenden Produkte sind folgende:

Isatin	$C_{16} N_2 H_{10} O_4$ (<i>Laurent, Erdmann</i>)
Isatinsäure	$C_{16} N_2 H_{12} O_5 + H_2 O$
Chlorisatin	$C_{16} N_2 H_3 Cl_2 O_4$ (<i>Laurent, Erdmann</i>)
Chlorisatinsäure	$C_{16} N_2 H_{10} Cl_2 O_5 + H_2 O$
Bichlorisatin	$C_{16} N_2 H_6 Cl_4 O_4$ (<i>Laurent, Erdmann</i>)
Bichlorisatinsäure	$C_{16} N_2 H_3 Cl_4 O_5 + H_2 O$
Bromisatin	$C_{16} N_2 H_3 Br_2 O_4$
Bromisatinsäure	$C_{16} N_2 H_{10} Br_2 O_5 + H_2 O$
Bibromisatin	$C_{16} N_2 H_6 Br_4 O_4$
Isatyd	$C_{16} N_2 H_{12} O_5$
Chlorisatyd	$C_{16} N_2 H_{10} O_4 Cl_2$
Bichlorisatyd	$C_{16} N_2 H_3 O_4 Cl_4$
Richlorisatydsäure	$C_{16} N_2 H_{10} O_5 Cl_4$
Chlorindin	$C_{16} N_2 H_{10} O_2 Cl_2$
Chlorindopten	$C_8 H_4 O Cl_4$
Chlorindoptensäure	$C_{12} H_6 O Cl_6$
Chlorindatmit	$C_{12} H_8 O_2 Cl_6$

Chloranil	$C_6 O_2 Cl_4$
Chloranilsäure	$C_6 O_5 Cl_2$
Chloranilammon	$C_{12} O_6 Cl_4 + N_4 H_{12}$
Chloranilam	$C_{12} O_6 Cl_4 + N_2 H_6$
Gechlortes Chlorindopten	$C_{12} Cl_{10}$

Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Salpetersäure.

Anilsäure.

Syn. Indigsäure.

Wenn man in ein kochendes Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure mit 10—15 Wasser, feingepulvertes Indigblau trägt, so lange noch Gasentwicklung erfolgt, so bilden sich unter andern drei Produkte; es entsteht Anilsäure, die sich in der heißen Flüssigkeit löst, eine rothbraune ölarartige saure Substanz, welche der Indigsäure in Auflösung folgt, und eine braune harzartige oder erdige Materie, letztere in um so geringerer Menge, je reiner der Indigo war. Beim Erkalten setzt die Auflösung Indigsäure ab, die man durch neue Kristallisationen und dadurch reinigt, daß man ihrer wässerigen heißen Auflösung essigsäures Bleioxid oder Bleiessig so lange zusetzt, bis der anfangs entstehende braune Niederschlag anfängt eine reine hellgelbe Farbe anzunehmen. Anilsaures Bleioxid bleibt in diesem Fall gelöst, was man nach dem Filtriren und Abdampfen kristallisirt erhält. Durch Kohle entfärbt und durch Schwefelsäure zersetzt liefert es reine Anilsäure.

Die Anilsäure stellt, aus Wasser kristallisirt, einen Brei von voluminösen, schwach gelblichen, oder weissen feinen Nadeln dar, welcher getrocknet stark zusammenschumpft; die Säure schmilzt leicht und erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die aus sechsseitigen Tafeln besteht; sie sublimirt bei gelinder Wärme in weissen Nadeln ohne Rückstand, besitzt einen herben, schwach sauren Geschmack und röthet Lackmus. Schnell und rasch erhitzt wird sie zerlegt unter Entwicklung von (3 Vol.) Kohlensäure und (1 Vol.) Stickgas, es bleibt ein kohliges Rückstand. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und Picrinsalpetersäure verwandelt. Mit Zink und Wasser in Berührung erhält man eine rothe Auflösung, aus der sich blutrothe Flocken absetzen. Chlor, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf die Anilsäure.

Die Anilsäure löst sich in 1000 kaltem, reichlich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

Nach der Analyse von *Dumas* ist die Formel der Anilsäure $C_{14} H_8 N_2 O_9 + H_2 O$; in den Salzen dieser Säure ist das Hydratwasser derselben ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid. Das Ammoniaksalz ist leicht kristallisirbar, seine Formel ist $C_{14} H_8 N_2 O_9 + N_2 H_4 O$; das lösliche kristallisirbare Silbersalz ist $C_{14} H_8 N_2 O_9 + AgO$.

Mit Bleioxid bildet diese Säure ein lösliches neutrales, und zwei unlösliche basische Salze, $C_{14} H_8 N_2 O_9 + 2PbO$ und $2C_{14} H_8 N_2 O_9 + 3PbO$.

Picrinsalpetersäure.

Syn. Picrinsäure, Kohlenstickstoffsäure, *Wetter's Bitter*.

Entsteht aus der Anilsäure, sowie direct aus dem Indigblau, aus dem *Salicin*, *Coumarin*, Seide und andern Stoffen durch Behandlung mit starker Salpetersäure.

Zu ihrer Darstellung aus Indigo trägt man gröblich gepulverten ostindischen Indigo in kleinen Portionen in 10—12 Th. kochender Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht (Zusatz von großen Portionen veranlaßt Entzündung mit Flamme und Explosion), wo sich der Indigo mit rothbrauner Farbe löst, man setzt Salpetersäure hinzu, kocht bis zum Verschwinden aller Dämpfe von salpetriger Säure und läßt erkalten, wo unreine Picrinsalpe-

tersäure kristallisirt. Durch Auflösung derselben in Kali und Fällung mit Salpetersäure wird sie gereinigt.

Salicin mit concentrirter Salpetersäure behandelt giebt (nach *Döbereiner* und *Piria*) eine Kristallisation von reiner Picrinsalpetersäure.

Die Picrinsalpetersäure stellt aus Wasser kristallisirt hellgelbe Blätter dar von geringem Glanz, aus verdünnter Salpetersäure kristallisirt sie in harten octaedrischen glänzenden Kristallen, welche beim Waschen mit Wasser matt werden und ihren Glanz verlieren. Die Kristalle lösen sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heißem, mit gelber Farbe; Zusatz von Salpetersäure vermindert die Löslichkeit; sie lösen sich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen besitzen einen sehr bitteren, sauren Geschmack.

In gelinder Wärme schmilzt und sublimirt die Picrinsalpetersäure ohne Rückstand, schnell und rasch erhitzt wird sie unter Verpuffung zerstört. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Wärme und wird durch Zusatz von Wasser wieder ohne Veränderung gefällt. Setzt man der Auflösung in Schwefelsäurehydrat gepulverten Braunstein zu, so entwickeln sich reichliche salpetrigsaure Dämpfe.

Nach der Untersuchung von *Dumas* und *Marchand* ist die kristallisirte Säure nach der Formel $C_{12} N_6 H_4 O_{15} + H_2O$ zusammengesetzt; in ihren neutralen Salzen ist das Hydratwasser ersetzt durch ein Aeq. Metalloxyd.

Picrinsalpetersäure Salze. Alle Salze der Picrinsalpetersäure verpuffen beim Erhitzen, die Salze mit alkalischer Basis bei langsam steigender Hitze mit Explosion und starker Lichtentwicklung. Die löslichen Salze dieser Säure mit einem Ueberschuss von Aetzkalkilauge gekocht, oder bei Gegenwart von einem Alkali mit Schwefelwasserstoff gesättigt, verlieren ihre gelbe Farbe und werden braun; lösliche Schwefelmetalle damit erwärmt zerstören die Säure unter Ammoniakentwicklung; dasselbe geschieht, wenn ihre alkalischen Auflösungen mit Kalk und Eisenvitriol in Berührung gelassen werden, man erhält in letzterem Fall eine blutrothe Flüssigkeit, welche Kalk an eine neue Säure gebunden enthält; sie giebt mit Bleisalzen einen braunen, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag, aus dem sich durch Schwefelwasserstoff die Säure darstellen läßt. Sie ist in Wasser schwerlöslich, leichter in Alkohol und giebt mit Alkalien bitter-schmeckende blutrothe Auflösungen.

Alle löslichen Salze der Picrinsalpetersäure schmecken bitter; die concentrirten Lösungen der alkalischen Salze geben, mit Salpetersäure versetzt, Kristalle von Picrinsalpetersäure; das Kalisalz ist zur Heilung des Wechselfiebers mit Erfolg angewendet worden (*Braconnot*).

Das *picrinsalpetersäure Ammoniumoxyd* ist in schönen gelben sechsseitigen Prismen, die im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben spielen, kristallisirbar, leichtlöslich. Seine Formel ist $C_{12} H_4 N_6 O_{15} + N_2 H_2 O$. (*Dumas, Marchand*.)

Picrinsalpetersäures Kali. $C_{12} H_4 N_6 O_{15} + KO$ (*Dumas, Marchand*). Gelbe glänzende, mit Regenbogenfarben spielende, lange Prismen, löslich in 260 Th. kaltem, in 14 Th. heißem Wasser.

Das *Natronsatz* ist leicht löslich. Mit *Baryt* und *Strontian* bildet die Picrinsalpetersäure neutrale lösliche und basische unlösliche Salze. Das *Baryt-* und *Strontiansatz* enthalten 5 At. Kristallwasser, wovon 4 At. bei 100° entweichen. Die basischen Salze enthalten auf 1 At. wasserfreie Säure 2 At. Baryt oder Strontian.

Das *Silbersatz* ist nach der Formel $C_{12} H_4 N_6 O_{15} + AgO$ (*Dumas*) zusammengesetzt, es ist in Wasser löslich, kristallisirbar. *Bleisatz*, *Kupfersatz*, *Quecksilberoxydulsatz* gehen mit löslichen picrinsalpetersäuren Alkalien kristallinische unlösliche Niederschläge.

Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Alkalien.

Wenn man feingepulvertes Indigblau in concentrirte siedende Aetzkalkilauge (von 1,45 spec. Gewicht) trägt, so wird es, ohne Ammoniak-

entwicklung, leicht und schnell mit tief gelbrothbrauner Farbe gelöst; in der weiter abgedampften Lauge bemerkt man die Bildung von glänzenden gelbrothbraunen Kristallen; die Lauge erstarrt, bei diesem Zeitpunkt erkaltet, zu einer festen kristallinischen Masse, die sich in Wasser mit brandgelber, in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe löst.

Die verdünnte wässrige Auflösung verhält sich gegen die Luft wie eine Indigküpe (siehe Anhang), sie überzieht sich mit einer dunkelblauschillernden Haut von Indigblau, was sich zum Theil in kristallinischem Zustande absetzt. Neutralisirt man den größten Theil des Kali's mit einer Mineralsäure, so lange noch ein blaugrüner Niederschlag entsteht, filtrirt die goldgelbe Flüssigkeit davon ab und übersättigt sie nun mit Essigsäure, so erhält man einen voluminösen flockigen Niederschlag von kermesbrauner Farbe. Dieser Körper ist eine neue Säure (?), welche *Fritzsche*, ihr Entdecker, *Chrysanilsäure* nennt.

Die weingeistige dunkelgrüne Lösung des durch Kali zersetzten Indigblau's setzt an der Luft ebenfalls Indigblau ab; sie giebt mit Säuren ebenfalls einen Niederschlag von Chrysanilsäure; wenn sie aber längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen ist, so entsteht durch Sauerstoffaufnahme eine neue Säure, die *Anthranilsäure*.

Chrysanilsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz wird die concentrirte Auflösung des Indigblau's in Kalilauge mit Wasser verdünnt und mit einer Säure schwach übersättigt, der erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen, als feuchter Brei in eine Flasche gegeben, und mit seinem gleichen Volum Aether geschüttelt, wo sich eine goldgelbe Lösung bildet, die man mit einem Heber abnimmt und an der Luft verdampfen läßt. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag in siedendes Wasser tragen, wo er augenblicklich zu einer schwarzrothen harzähnlichen Masse zusammenschmilzt, welche, in Aether gelöst, nach dem Verdampfen diese Substanz in reinem Zustande hinterläßt.

Die Chrysanilsäure erhält man durch Trocknen des mit Säuren gefällten Niederschlags in Gestalt einer kermesbraunen amorphen Masse, aus Aether von brandgelber Farbe; sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; bei Ueberschufs von Kali werden diese Auflösungen nach *Fritzsche* grünlich und setzen auf ihrer Oberfläche eine hellgrüne Haut ab, die unter dem Microscope Spuren von kristallinischer Structur zeigt, sie löst sich in Aether. Mit verdünnten Mineralsäuren im Sieden erhalten färbt sich die Flüssigkeit blauroth, sie wird immer dunkler und nach dem Erkalten setzt sie blauschwarze kristallinische Nadeln ab, während Anthranilsäure in Auflösung bleibt.

Die Chrysanilsäure ist, den Analysen nach, die *Fritzsche* davon gemacht hat, ein gemengter Körper (in sechs Analysen wich der Kohlenstoff von 66,08 bis 69,06 p. c. ab), in seinen Eigenschaften den Harzen ähnlich, ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, mit Alkalien keine neutralen Verbindungen bildend. Nach der Analyse einer Bleiverbindung (erhalten durch Präcipitation einer alkalischen Lösung der Chrysanilsäure mit einem Bleisalz) enthielt sie auf 1 At. Bleioxid 28 At. Kohlenstoff, eine Zinkoxidverbindung auf 1 At. Zinkoxid 42 At. Kohlenstoff, eine andere Zinkoxidverbindung nur 14 Atome.

Der blauschwarze Körper, der durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Chrysanilsäure entsteht, gab in der Analyse 66,85 bis 73,89 Kohlenstoff; sie scheint beim Trocknen durch die Luft eine Veränderung zu erleiden, indem sie feucht (ungetrocknet) in Alkohol mit purpurrother, ins Blaue schillernder Farbe, nach dem Trocknen mit rothbrauner Farbe löslich ist; in letzterm Fall bleibt ein Rückstand. Die feuchte Substanz zersetzt sich unter Ausscheidung von Indigblau, was bei der getrockneten viel langsamer vor sich geht. Die Schlüsse auf ihre Entstehung und Bildung aus Chrysanilsäure, zu denen *Fritzsche* gelangt, da sie sich auf die

Analyse der getrockneten Materie beziehen, haben hiernach keine Grundlage. Nach seiner Vermuthung ist die Chrysanilsäure nach der Formel $C_{28} H_{22} N_4 O_6$ zusammengesetzt, sie würde durch die Einwirkung der Säuren zerfallen in Anthranilsäure und die blauschwarze Substanz, die nach der Formel $C_{14} H_{10} N_2 O_3$ zusammengesetzt seyn müßte (berechneter Kohlenstoffgehalt 66,48 p. c.).

Anthranilsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wird Aetzkalilauge (von 1,35 spec. Gew.) mit Indigblau im Sieden erhalten, mit Wasser zuweilen verdünnt und wieder eingekocht, wodurch der Indigo nach und nach völlig in die Auflösung eingeht. Noch ehe aller Indigo verschwunden ist, setzt man der concentrirten siedenden Lauge feingepulverten Braunstein in kleinen Portionen zu, bis ein Theil derselben mit Wasser verdünnt, an der Luft stehend, kein Indigblau mehr absetzt. Bei diesem Zeitpunkte giebt die Flüssigkeit, wenn sie mit einer Säure übersättigt wird, nur einen schwachen Niederschlag von graubrauner Farbe; sie enthält nun anthranilsaures Kali, gemengt mit einer großen Menge Aetzkali. Man verdünnt nun das Ganze mit heißem Wasser, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, sondert den Niederschlag durch ein Filter ab, setzt seinem sauren Filtrate bis zur Neutralisation Kali zu und dampft es zur Trockne ab. Der Rückstand enthält schwefelsaures und anthranilsaures Kali, sowie eine braune färbende Substanz. Durch Behandlung mit warmem Weingeist geht anthranilsaures Kali und der braune Körper in Auflösung, während das schwefelsaure Kali zurückbleibt. Die weingeistige Lösung wird zur Entfernung des Weingeistes verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure übersättigt, wo harte orangegelbe Kristalle von unreiner Anthranilsäure auskristallisiren. Zur weiteren Reinigung verwandelt man sie in Kalksalz, löst dieses in heißem Wasser auf, und versetzt die heiße Lösung mit Essigsäure. Beim Erkalten kristallisirt *Anthranilsäurehydrat* in halb Zoll langen gelblichen, regelmäßigen, durch zwei Flächen zugehörten durchsichtigen Blättern von starkem Glanz. Eine gesättigte Auflösung des Kalksalzes giebt, mit Essigsäure versetzt, feine weiße dünne vier- und sechseckige Nadeln.

In gelinder Wärme schmilzt die Anthranilsäure und sublimirt in schönen regelmäßigen glänzenden, der Benzoesäure äußerst ähnlichen Blättern. Mit grobzerstossem Glase gemengt einer raschen Destillation unterworfen, zersetzt sich die Anthranilsäure in Kohlensäure und in eine sauerstofffreie öartige Substanz, in *Anilin*, was alle Eigenschaften einer organischen Basis besitzt (siehe organ. Basen, *Anilin*). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether; die Auflösungen besitzen den Geschmack der Benzoesäure und reagiren sauer.

Nach den Analysen von *Fritzsche*, welche durch *J. L.* bestätigt sind, ist die kristallisirte Säure nach der Formel $C_{14} H_{12} N_2 O_5 + H_2O$ zusammengesetzt; in dem Silbersalz ist das Hydratwasser ersetzt durch 1 Aeq. Silberoxid.

Anthranilsäure Salze. Die im Eingang erwähnte unreine Anthranilsäure giebt, mit Kalkmilch gekocht, eine klare schwachgelbliche Auflösung, die, mit etwas Thierkohle entfärbt, nach dem Erkalten anthranilsauren Kalk in vollkommen farblosen klaren rhomboedrischen Kristallen absetzt, der sich in kaltem Wasser schwierig, leicht in heißem Wasser löst. Eine Auflösung von diesem Kalksalz giebt, in verdünntem Zustande kochend, mit salpetersaurem Silberoxid vermischt, einen Niederschlag in kristallinischen glänzendweißen Blättern oder Blättchen, die sich in mehr Wasser lösen und unverändert wieder kristallisiren. Seine Formel ist $C_{14} H_{12} N_2 O_5 + AgO$.

Wenn man die Zusammensetzung des Indigblau's mit der der wasserfreien Anthranilsäure vergleicht, so ergibt sich, dafs von dem Indigo bei ihrer Bildung sich 2 At. Kohlenstoff trennen, während 1 Aeq. Wasser zu seinen Elementen tritt. Was aus dem ausgetretenen Kohlenstoff wird, ist nicht ermittelt.

Anhang zu Indigblau.

Gemeiner Indigo.

Synonyme: Color indicus, Pigmentum indicum.

Der Indig ist schon sehr lange bekannt. Die Griechen und Römer und ältesten Bewohner Hindostans kannten ihn schon. Doch ist derselbe erst seit dem 16ten Jahrhundert in Europa vorzüglich gebräuchlich. *Planner*, *Chevreul* u. a., und in neuerer Zeit *Runge*, *W. Crum*, *J. L.*, *Berzelius* und *Dumas* untersuchten ihn genauer; *J. L.* und *Berzelius* schieden 1827 zuerst den ungefärbten Indig rein ab. — Es liefern den Indig mehrere Pflanzen; dahin gehört die Gattung Indigofera, als *Indigofera tinctoria*, *Anil*, *argentea* etc., *Wrightia* (*Nerium*) *tinctoria*, der *Waid* (*Isatis tinctoria*), *Pergularia tinctoria*, *Gymnema tingens*, *Polygonum tinctorium*, *Tephrosia* (*Galega*) *tinctoria*, *Amorpha fruticosa* u. s. w. Noch viele Pflanzen verdienen auf Indiggehalt untersucht zu werden. (Ueber eine neue Art Indig aus der Pflanze *Pajanguit* oder *Aranguit* vergl. *Magaz. f. Pharmac.* Bd. 34. S. 21.)

§. 207. In den Indigpflanzen ist der Indigo als weifser Indigo (desoxidirter Indigo) enthalten, und er kann in diesem Zustande aus den Blättern derselben durch Alkohol und Aether, sowie durch kaltes und siedendes Wasser ausgezogen werden; es ist höchst wahrscheinlich, dafs er im Safte an eine Basis (ein fixes Alkali oder Ammoniak) gebunden ist, der er seine Löslichkeit in Wasser verdankt. Der Indigo verhält sich in dieser Beziehung wie die meisten stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen, die sich unter Sauerstoffaufnahme an der Luft dunkel färben und damit ihre Löslichkeit verlieren.

In Nordamerika werden die Blätter der getrockneten Indigpflanzen mit lauwarmem, die Blätter von *Nerium* mit siedendem Wasser zwei Stunden lang übergossen, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat, und dieser Auszug der Luft preisgegeben, wo sich in kurzer Zeit der aufgelöste weifse Indigo als blauer Indigo absetzt. Die frisch getrockneten Blätter dürfen nicht gefleckt erscheinen und müssen zwischen den Fingern leicht zerreiblich seyn. Die schöne grüne Farbe der Blätter geht nach und nach (in 4 Wochen) in Bleigrau über; sie geben, bevor diese Farbenveränderung stattgefunden hat, an Wasser kein Pigment ab; die Ausziehbarkeit nimmt über diesen Zeitpunkt wieder ab. Das Trocknen der Blätter hat den Vortheil, dafs man nicht alle reifen Blätter auf einmal zu verarbeiten nöthig hat und die Gährung damit durch eine kurze und einfachere Behandlung ersetzt wird.

In Ost- und Westindien werden die frischen oder halb-abgetrockneten blühenden Indigpflanzen in steinernen oder hölzernen Trögen mit Wasser übergossen und mit Gewichten beschwert, wo nach einigen Stunden eine Fäulniß eintritt, in Folge welcher aller Indigo unter Ammoniak- und starker Kohlensäureentwicklung in den Zustand von löslichem Indigo übergeht; sobald auf der Oberfläche blau- oder kupferschillernde Häute entstehen, läßt man das Wasser in den Schlagbottig ab und schlägt es (zuweilen mit Zusatz von Kalkwasser) so lange, bis die Flüssigkeit eine grünlichblaue Farbe annimmt, und Indigo als körniges Pulver sich absetzt. Nach seiner völligen Abscheidung wird er gewaschen und getrocknet. In Ostindien und Europa verfährt man mit den Blättern der *Wrightia tinctoria* und *Isatis tinctoria* auf eine ähnliche Weise; der letztere wird, um ihm die Qualitäten des indischen zu geben, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen.

§. 208. Der im Handel vorkommende Indig stellt ein dunkelblaues Pulver, oder eine leichte, dunkelblaue, lose zusammenhängende Masse dar (bald sinkt sie in Wasser zu Boden, bald schwimmt sie auf Wasser). Mit dem Nagel u. s. w. gerieben, nimmt sie einen Kupferglanz an. Ist geschmack- und geruchlos; unlöslich in Wasser, (fast) unlöslich in Weingeist, Aether, wässerigen Säuren und Alkalien (s. u.). So wie der Indig im Handel vorkommt, ist er niemals rein, sondern enthält mehr oder weniger fremde Beimischungen. Man reinigt ihn, indem er mit Weingeist, Salzsäure und Wasser behandelt wird, bis ihm diese nichts mehr entziehen, oder nach *Berzelius* durch Behandeln desselben mit wässerigen Säuren, Wasser, concentrirtem wässerigen Kali und kochendem Weingeist. Der gewöhnliche Indig enthält nach *demselben* folgende Stoffe: 1) *Indigpflanzenleim*; diesen erhält man, indem man den Indig erst mit verdünnter (Schwefel-) Säure, dann mit kochendem Wasser behandelt, die heiß filtrirte wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk sättigt, das Filtrat verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und wieder verdampft. Eine dem Gliadin und Osmazom sehr ähnliche, aber nicht klebrige und ziemlich leicht in Wasser lösliche Masse. — 2) *Indigbraun*, wird aus dem mit Säuren und Wasser ausgezogenen Indig erhalten durch gelindes Erhitzen desselben mit concentrirter Kalilösung, Filtriren der aufgequollenen Masse ohne auszuwaschen, Versetzen des dunkelbraunen Filtrats mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, Zerlegen des mit Wasser gewaschenen gallertartigen Niederschlags mit kohlensaurem Baryt, wo ein Theil in Wasser löslich, ein Theil mit Baryt verbunden ungelöst bleibt, und Verdampfen der Lösung. Das Indigbraun bleibt als ein dunkelbrauner glänzender Firniß zurück. Es verbindet sich mit Säuren zu meistens schwerlöslichen Mischungen. Reine Alkalien lösen es leicht auf, die Auflösungen sind ganz dunkelbraun, reagiren, völlig gesättigt, nicht alkalisch; zur Trockne verdampft zeigen sie zum Theil kristallinische Textur. Dieses Indigbraun hat demnach mit Humussäure oder Quellsatzsäure Aehnlichkeit. — 3) *Indigroth* erhält man durch Ausziehen des mit verdünnten Säuren, Wasser und Alkalien behandelten Indigs mit Alkohol in der Hitze, so lange sich dieser färbt. Beim Abdestilliren des Weingeistes fällt Indigroth nieder; verdampft man das Filtrat, löst es in

Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit Essigsäure, so schlägt sich der Rest nieder. Ein schwarzbraunrothes Pulver oder schwarzbrauner glänzender Firnifs, unlöslich in Wasser, verdünnten wässerigen Säuren und Alkalien, schwerlöslich in Weingeist, leichter in Aether; die Lösungen sind intensiv dunkelroth. Vitriolöl löst es mit gelber Farbe. Beim Erhitzen im luftleeren Raume sublimiren anfangs farblose glänzende Nadeln, *desoxidirtes Indigroth*, welches durch Salpetersäure wieder in gefärbtes Indigroth verwandelt wird. — Nach Entfernung dieser drei Substanzen bleibt 4) *Indigblau* zurück, welches zur völligen Reinigung mit Kalk oder Kali und Eisenvitriol behandelt, ferner mit Säuren als Indigweifs gefällt wird, welches man im feuchten Zustande der Luft darbietet, bis es vollkommen blau ist.

Bei der trocknen Destillation liefert der Indigo, neben sublimirtem Indig, kohlen-saures und blausaures Ammoniak, sehr stinkendes brenzliches Oel und Harz, ein braunes Extract, eine in Weingeist unlösliche schwarze Substanz und Kristallin (siehe Anilin); *Unverdorben*. Es bleibt eine glänzende poröse Kohle, er verpufft mit Salpeter oder chlo-saurem Kali mit prächtigem, aus Weifs, Purpurroth und Violett gemengtem Feuer, Schwefelzusatz färbt die Flamme grün.

Indig-Küpen.

Unter Indigküpen versteht man Auflösungen von reducirtem Indigo in alkalischen Flüssigkeiten, welche von den Färbern zum Behufe des Blaufärbens aus käuflichem Indigo dargestellt werden. Man unterscheidet *kalte* und *warme* Küpen.

Warme Küpe.

a) *Waidküpe*, *Waidindig-Küpe* (*cuve de pastel*, *pastel vat*). Vor der Bekanntwerdung des Indigo's wurden namentlich in Flandern und England die wollenen Tücher mittelst Waid blau gefärbt. Der Waid enthält im frischen Zustande $\frac{1}{4}$ p. c. Indigo, getrocknet etwas weniger als zwei Procent. Die gegohren oder bloß getrockneten Blätter wurden mit heissem Wasser (60—70°) unter Zusatz von Kalk, Pottasche, Kleie und Krapp sich selbst überlassen, wo durch eine bald eintretende Gährung der darin enthaltene Indigo löslich wird. Bei der Einführung des Indigo's behielt man die Waidküpe bei, er wurde angewendet, um sie zu verstärken.

4 Th. aufs feinste gemahlener Indigo, 50 Th. Waid, 2 Th. Krapp und 2 Th. Pottasche werden in einem eisernen Kessel mit 2000 Th. Wasser einige Stunden bei einer Temperatur von 90° erhalten, sodann $\frac{1}{2}$ frischgelöschter Kalk in kleinen Portionen und nach großen Zwischenräumen zugesetzt und sich selbst überlassen, wo durch eine in dem Waid vorgehende Veränderung eine Art von Fäulnifs eintritt. In Folge dieser Fäulnifs wird dem blauen Indigo Sauerstoff entzogen, der an die organischen Materien tritt; es entstehen hierbei Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure, die das Alkali neutralisiren. Der Zusatz von Kalk hat den Zweck, das doppelt kohlen-saure Kali in Kalihydrat zurückzuführen, wodurch der reducirte Indigo in Auflösung erhalten wird; er dient ferner dazu, um das aufgelöste Indigbraun, was in die Pottaschenlösung aus dem Indigo übergeht, auszufällen; bei Abwesenheit von allem Kalk fallen die gefärbten Tücher schmutzig blau aus. Durch überschüssigen Kalk wird ein Theil oder aller Indigo als eine basische gelbe unlösliche Verbindung niedergeschlagen.

Als Zeichen der eingetretenen Gährung beobachtet man das Emporsteigen von Gasblasen, mit denen sich die Oberfläche der Flüssigkeit schaumartig bedeckt; der Schaum hat eine blaue Kupferfarbe (*Blume*, *fleur de cuve*); es entwickelt sich hierbei kohlen-saures Ammoniak, was, durch den Kalk zu Aetzammoniak zurückgeführt, mit dazu beiträgt, um den reducirten Indigo gelöst zu erhalten.

Die Küpenflüssigkeit besitzt eine dunkel weingelbe Farbe, sie wird an der Luft grün, zuletzt unter Präcipitation des Indigo's blau. Die zu färbende Wolle oder das Tuch wird eine Zeitlang in derselben eingetaucht erhalten, in der Luft getrocknet, zum zweitenmal ausgefärbt, bis es die gewünschte dunkle Farbennuance an der Luft nach dem Trockenwerden und Auswaschen in einer schwachen Lauge behält. Der Indigo schlägt sich auf die Oberfläche der Wollenfasern nieder, ohne sich chemisch damit zu verbinden; durch anhaltendes Klopfen im trocknen Zustande wird das Tuch oder die Wolle wieder weiß, indem die Farbe staubartig abfliegt. Die Küpenflüssigkeit behält ihr Vermögen, den Indigo zu reduciren, unverändert fort, so lange noch eine der Oxidation fähige organische Substanz vorhanden ist. Wenn durch Zusatz von Kleien, Krapp, die organische Substanz und von frischem Indigo der hinweggenommene in der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit wieder ersetzt wird, so läßt sich die einmal angesetzte Küpe 5—6 Monate zum Färben benutzen.

Bei zuviel Kalk nimmt der Indigogehalt, das Färbungsvermögen der Flüssigkeit, ab, es entsteht durch Bildung einer Haut von kohlenisaurem Kalk eine mattblaue Blume, Zusatz von kohlenisaurem Ammoniak hebt diese schädliche Wirkung auf. Wenn die Fäulniß des Waids im Anfang, begünstigt durch eine zu hohe Temperatur, zu rasch vor sich geht, so wird der zugesetzte Indigo nicht oder nur theilweise reducirt; durch Zusatz von Honig oder Traubenzucker, Kalk und Pottasche wird diesem Uebelstande abgeholfen. Anstatt des Waids läßt sich überhaupt mit Vortheil der Stärkezucker, minder wohlfeil Honig, anwenden; die Auflösung des Indigo's in einer Mischung von Kalk, Pottasche und Stärkezucker geht bei gelinder Wärme in sehr kurzer Zeit von statten. Diese Küpe hat den Vortheil eines sehr geringen Bodensatzes, aus dem sich jederzeit durch verdünnte Salzsäure aller blaue Indigo, der ihm beigemischt ist, wieder gewinnen läßt. Ein dem Indigo gleiches Gewicht Stärkezucker, in den meisten Fällen noch weniger, reicht hin, um die Reduction zu bewirken. Bei der sogenannten Pottaschküpe wird der Indigo durch Contact mit Krapp, Kleie und Pottasche (auf 120 Kubikfuß Wasser 12 Pfund Indigo, 86 Krapp, 86 Kleie und 48 Pfund Pottasche, von der man die Hälfte im Anfang, nach 36 Stunden $\frac{1}{4}$ und nach 72 Stunden das letzte Viertel zusetzt) reducirt. Dieser Art ähnlich ist die *Opermentküpe* (1 Th. Indigo, 2 Th. Pottasche, 175 Wasser, 1 Th. Kalk und 1 Th. Arumpigmentum), wo die Reduction auf Kosten des sich bildenden Schwefelkaliums und der arsenigen Säure vor sich geht, so wie die *Urinküpe*.

Unter *kalter Küpe*, *Vitriolküpe*, versteht man eine Auflösung von weißem Indigo in Kalkhydrat, welche man durch Digestion bei gewöhnlicher Temperatur von 1 Th. feingeriebenem Indig, 2 Th. kupferfreiem Eisenvitriol, 3 Th. Kalkhydrat und 150 bis 200 Th. Wasser erhält. Vortheilhaft ist es, aus dieser Küpe durch Zusatz von Aetzammoniak und anderthalb kohlenisaurem Ammoniak den freien Kalk, welcher die Verbindung des Farbstoffs mit dem Zeuge hindert, hinwegzunehmen.

Sächsisches Blau. Mit diesem Namen bezeichnet man die durch schwefelsauren Indigo auf Zeugen erhaltene Farbennuance; in rauchender Schwefelsäure aufgelöster Indigo wurde zuerst in Sachsen von *Barth* zum Färben angewendet. Man trägt den trocknen feingepulverten Indigo in 4—6 Th. rauchende Schwefelsäure in kleinen Portionen, wobei alle Erhitzung vermieden werden muß. Die Auflösung wird in ihr 30—50faches Volum Wasser gegossen, und die zu färbende Wolle in dieser Flüssigkeit erwärmt. Am schönsten wird die Farbe, wenn man sich des indigblauschwefelsauren Kali's, dessen Auflösung in Wasser man mit Schwefelsäure ansäuert, zum Färben bedient.

Um den Gehalt an reinem Farbstoff in dem käuflichen Indigo zu bestimmen, giebt es bis jetzt kein besseres Mittel, als die fortgesetzte Behandlung einer abgewogenen Menge desselben mit Wasser, Salzsäure,

Aetzkalilauge und zuletzt mit Alkohol, wo dann das Gewicht, welches bleibt, den reinen Indigogehalt ausdrückt. Alle andern Proben können kaum auf annähernde Genauigkeit Anspruch machen, sie werden deshalb, wie die *Chlorprobe*, die *Reductionsprobe*, niemals angewendet.

Coccusroth, Carminstoff (Carmine).

Von *Pelletier* und *Caventou* 1818 zuerst rein dargestellt. — Macht den Farbstoff der *Cochenille* (*Coccus Cacti*) aus.

§. 209. Man erhält das Coccusroth, indem man die gepulverte *Cochenille* zuerst mit Aether digerirt, um alles Fett zu entfernen; dann den Rückstand durch Alkohol kochend erschöpft, den Weingeist vom Auszug größtentheils abdestillirt, und den Rest in einem offenen Gefäße in gelindeste Wärme verdunstet; den Rückstand behandelt man mit absolutem Alkohol kalt, versetzt die vom braunen Absatz befreite klare Lösung mit ihrem gleichen Volumen Aether, welcher den Farbstoff niederschlägt, indem eine gelbe Substanz gelöst bleibt. (Andere Bereitungsarten.) — Die *Eigenschaften* des Coccusroths sind: Es bildet purpurrothe, kristallinische Körner, oder eine hochrothe, syrupartige Masse; ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, aber unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Säuren rothgelb, durch Alkalien violett ohne Fällung, durch Alaunerdehydrat wird das Roth als ein schöner Lack gefällt. In der Hitze wird es zerlegt und liefert ammoniakhaltende Dämpfe. — *Bestandtheile* im Hundert: 49,33 Kohlenstoff, 6,66 Wasserstoff, 40,45 Sauerstoff und 3,56 Stickstoff; *Pelletier*.

Bereitung des Carmins: Nach *Trommsdorff* (dessen pharmac. chem. Wörterbuch Bd. 1. S. 562). Zu 6 Pfund in einem kupfernen Kessel siedenden Wassers setzt man 2 Unzen feingepulverte *Cochenille*, läßt 5 bis 6 Minuten kochen und schüttet 1 Drachme reinen Alaun zu. (Nach *John* setzt man noch $1\frac{1}{2}$ Drachmen Zinnsolution und 1 Drachme Natron zu. Andere setzen sogleich etwas Kali- oder Natron-Lösung zur *Cochenille* und erst später Alaun.) Nach 3 Minuten seih man die Flüssigkeit durch ein feines Sieb in etwas flache Gefäße von Porcellan, läßt sie 3 Tage stehen, gießt die Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlag ab, und trocknet diesen im Schatten. Aus der abgessenen Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit noch ein feinerer Carmin ab. (Verschiedene andere Vorschriften zur *Bereitung* des Carmins finden sich im *Magaz. für Pharmac.* Bd. 6. S. 162. — Um eine feurige schöne Farbe zu erhalten, soll man den Carmin an hellen sonnigen Tagen bereiten.) Der *Carmin* ist eine der feinsten Lackfarben von glänzendem Hochroth. Der gröbere Rückstand kann, mit mehr Alaun gekocht und mit Kali präcipitirt, auf *Florentiner-Lack* benutzt werden. Durch Eintauchen von Leinwandlappen in die wässerige Abkochung der *Cochenille* erhält man die *rothen Schminktläppchen*, *Tournesol*, *Bexetta rubra*. — Dem obigen Coccusroth nahe verwandt ist

Lackroth von *Stocklack* (*Lacca in ramulis*), welches durch Ausziehen aus demselben mit natronhaltigem Wasser und Füllen mit Alaun erhalten wird. — Ferner das

Chermesroth (von *Coccus Ilıcis*). — Beide verhalten sich gegen Reagentien wie obiges Carminroth.

Ueber das von *Bizio* entdeckte *Erythrogen* s. Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland Bd. 4. Heft 3.

Ueber die braune harzähnliche Masse im Oplum, *Opiumharz*, s. *Pelletier* in den Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 175.

Aloe.

Unter dem Namen *Aloe* (*soccotrina*, *hepatica*, *caballina*) kommt in dem Handel der eingedickte Saft von verschiedenen Species *Aloe* (*soccotrina*, *perfoliata*, *spicata*) vor, welcher als ein sehr geschätztes Arzneimittel in der Medicin häufig angewendet wird, und eine stickstoffhaltige Materie enthält, die sich von allen übrigen durch ihr Verhalten zu Salpetersäure unterscheidet.

§. 210. Die besseren Sorten *Aloe* werden durch freiwilliges Ausfließen des Saftes der an der Spitze abgeschnittenen Blätter in der Sonnenwärme und Eintrocknen bereitet. Das durch Auspressen der Blätter oder Auskochen erhaltene Extract wird minder geschätzt. Die vorzüglich angewendete *Aloe* ist die *soccotrinische* (von der Insel Sokotorah); sie kommt in großen braunrothen Massen vor von muschligem Bruch, welche in dünnen Splintern durchscheinend roth sind, der Bruch ist glänzend, gepulvert ist sie safrangelb, leicht zerreiblich und hat einen der Myrrhe ähnlichen Geruch. Sie besitzt einen rein bitteren, lange anhaltenden Geschmack.

Die *Aloe* ist in Weingeist und heißem Wasser vollständig löslich. Die heiß gesättigte wässrige Lösung setzt beim Erkalten eine braune pulvrige Substanz ab, die sich in heißem Wasser wieder löst und ohne Veränderung wieder daraus niederfällt.

Der kalte wässrige Auszug der *Aloe* enthält den wirksamen Bestandtheil dieses Heilmittels; der unauf lösliche Rückstand ist mäsig bitter, und von gleicher Beschaffenheit wie der aus der heißen Lösung sich bildende Absatz. Der letztere ist harzartig, löst sich aber vollständig in heißem Wasser.

Der kalte wässrige Auszug ist, bei Abschlufs der Luft bereitet, hellgelb, bei Luftzutritt braun, abgedampft giebt er eine bräunliche durchscheinende Masse, von äußerst bitterem Geschmack, sie ist in Aether in sehr geringer Menge löslich, leicht in Alkohol und Wasser. Die wässrige Auflösung ist ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, sie wird durch Schwefelsäure harzartig gefällt. Als Mittel zur weiteren Reinigung von dem in kaltem Wasser unlöslichen Gemengtheil der *Aloe* wendet *Braconnot* Bleioxid an, welches er dem kochenden kaltbereiteten Auszug der *Aloe soccotrina* zusetzt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach demselben den bitteren löslichen Bestandtheil in reinem Zustande. *Winckler* sättigt einen kochenden Auszug von *Aloe* mit Glaubersalz und läßt erkalten, filtrirt die klare Flüssigkeit von dem Absatz und den Kristallen ab und dampft sie weiter ein, wo sich reines Aloebitter an der Oberfläche der Flüssigkeit harzartig abscheidet. Durch Auflösung in Alkohol und Verdampfen erhält man ein hellgelbes Extract, was etwa 34 p. c. vom Gewicht der *Aloe* beträgt. Alle bis jetzt über diesen Körper angestellten Versuche sind sehr unvollkommen und verdienen wiederholt zu werden.

Der Absatz, den man gewöhnlich für Harz nimmt, löst sich leicht in Alkalien, selbst Kalkwasser; er scheint ein Produkt der Einwirkung der Luft auf den in kaltem Wasser löslichen Bestandtheil zu seyn; die alkalische Lösung wird durch Säuren gefällt.

Eine kalte wässerige Lösung der Aloe wird durch neutrales essigsaures Bleioxid braun gefällt; wenn dieses Salz keinen Niederschlag bewirkt, so entsteht durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxid eine neue Fällung von hellgelber Farbe, in der Art, dafs wenn die freigewordene Säure jedesmal mit Ammoniak hinweggenommen wird, zuletzt der bittere Geschmack der Auflösung völlig verschwindet. Durch Alkalien wird die Farbe der wässerigen Auflösung dunkler, ebenso durch Eisensalze.

Bei trockner Destillation, so wie beim Schmelzen mit Kalihydrat, erhält man aus der Aloe eine reichliche Menge Ammoniak.

Zersetzungsprodukte der Aloe durch Salpetersäure.

Wenn man Aloe mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so entsteht eine Reihe von Zersetzungsprodukten, deren Zusammensetzung abhängig ist von dem Zustand der Verdünnung der Säure oder der Dauer der Einwirkung. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure entsteht *künstliches Aloeabitter*, welches durch weitere Behandlung mit stärkerer Salpetersäure in Chrysamminsäure, zuletzt in Chrysolepinsäure übergeht. Die bemerkenswerthesten Untersuchungen dieser Säuren sind von *Braconnot* und *Schunck*. *Braconnot* entdeckte die Polychromsäure, *Schunck* die beiden andern Säuren.

Künstliches Aloeabitter, Polychromsäure. Man übergießt zur Darstellung des künstlichen Aloeabitters 1 Theil Aloe soccotrina mit 8 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht. Beim Erwärmen in einer Retorte erfolgt eine sehr heftige Einwirkung, mit Entwicklung von salpetriger Säure. Man dampft die tief dunkelgelbe Auflösung zur Syrupdicke ab, und vermischt sie mit kaltem Wasser, wo unreines künstliches Aloeabitter niederschlägt. Durch anhaltendes Waschen mit Wasser, bis die durchlaufende Flüssigkeit eine reine Purpurfarbe annimmt, erhält man es rein. In der sauren Waschflüssigkeit bleibt viel Oxalsäure gelöst.

Vollkommen ausgewaschen stellt das künstliche Aloeabitter ein hochgelbes oder braunes Pulver dar, von sehr bitterem zusammenziehenden Geschmack, es röthet Lackmus und löst sich in 800—850 Th. Wasser mit Purpurfarbe, in siedendem leichter. Die Auflösung wird durch Säuren gelb gefärbt. Trocken erhitzt zerlegt es sich mit heftiger Verpuffung und starker Lichtentwicklung; es löst sich in verdünnten Säuren in der Hitze und scheidet sich beim Erkalten oder Wasserzusatz wieder ab. Seine kochende wässerige Lösung ertheilt der Seide eine tiefe Purpurfarbe, etwas ins Braune spielend; wird der Stoff vorher mit Kupfersalzen, Zinnoxidulsalzen, Alaun etc. gebeizt, so lassen sich damit alle Nuancen von Braun, Blau, Violett, Grün und Gelb färben. Diese Farben widerstehen dem Seifenwasser, sie werden aber im Lichte in kürzerer oder längerer Zeit gebleicht. Wolle färbt das künstliche Aloeabitter tief schwarzroth, ins Schwarze spielend.

Das künstliche Aloeabitter löst sich in wässerigen alkalischen Flüssigkeiten leicht auf mit rothbrauner Farbe. Wird die gesättigte Auflösung des künstlichen Aloeabitters in Kali mit einer Auflösung von Chlorbarium vermischt, so erhält man einen braunrothen Niederschlag, die darüberstehende Flüssigkeit behält ihre dunkelrothe Farbe. Der Niederschlag und die Flüssigkeit enthalten zwei von einander verschiedene Körper von sauren Eigenschaften, die man als Hauptbestandtheile des künstlichen Aloeabitters zu betrachten hat; die eine nennt *Schunck Aloetinsäure*, die andere *Aloeresinsäure*.

Die *Aloeresinsäure* ist in dem braunrothen Niederschlag an Baryt gebunden, und kann daraus durch Zersetzung mit Salpetersäure erhalten werden; ihre Verbindungen mit den schweren Metalloxiden sind meistens unlöslich, von brauner Farbe; ihre Verbindungen mit Kali und Natron kristallisiren nicht, sondern bilden bei dem Abdampfen dicke gallertartige braunrothe Massen.

Die *Aloetinsäure* erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu der von dem erwähnten Barytniederschlag getrennten Flüssigkeit; sie fällt als ein hochgelbes, nicht kristallinisches Pulver nieder, welches mit den Basen rothe, meistens lösliche Salze bildet. Die gesättigte Auflösung der Säure in Kali liefert beim Verdampfen und Abkühlen kleine glänzende Nadeln von dunkel blutrother Farbe, an der Luft verdampft sind die Kristalle ziemlich lang, rubinroth.

Die Zusammensetzung beider Säuren ist nicht ermittelt.

Chrysamminsäure. Formel $C_{15}H_2N_4O_{12} + aq$ (Schunck). Zur Darstellung dieser Säure übergießt man 1 Th. Aloe mit 8 Th. Salpetersäure von 1,37, erhitzt, bis die erste starke Einwirkung vorüber ist, in einer weiten Porcellanschale, bringt die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt die Salpetersäure zu $\frac{2}{3}$ ab. Man setzt nun dem Rückstand aufs Neue 3—4 Th. Salpetersäure zu, und erhält das Ganze einige Tage in einer der Siedhitze nahen Temperatur, so lange man noch Gasentwicklung bemerkt. Wenn bis dahin der größte Theil der Salpetersäure abdestillirt ist, vermischt man den Rückstand mit Wasser, so lange noch Fällung erfolgt. Der Niederschlag ist Chrysamminsäure, in der Säure bleibt Chrysolepinsäure und Oxalsäure gelöst.

Die sich absetzende Chrysamminsäure ist unrein, sie enthält freie Salpetersäure, Chrysolepinsäure und, beim Mangel an Salpetersäure, eingemengte Aloetin- und Aloeresinsäure. Nach dem vollkommenen Auswaschen mit Wasser, wodurch die drei ersten Säuren entfernt werden, bleibt sie in Gestalt eines grünlichgelben, schuppig kristallinischen, glänzenden Pulvers zurück, eine Beschaffenheit, welche das Gemenge von Aloetinsäure und Aloeresinsäure niemals zeigt. Das reine Kalisalz giebt, in siedendem Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, einen gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die reine Chrysamminsäure darstellt.

Die Chrysamminsäure besitzt eine goldgelbe Farbe und besteht aus kleinen glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem etwas leichter löslich sind. Die Auflösung ist purpurroth, von bitterm Geschmack, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in heisser Salpetersäure und andern Mineralsäuren. Trocken erhitzt verpufft sie heftig mit einer leuchtenden rufsigem Flamme und dem Geruch nach bitterm Mandeln und salpetriger Säure. In Chlorgas erwärmt entwickelt sie Chlorwasserstoffsäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak, ebenso bei anhaltendem Kochen mit starker Kalilauge.

In rauchender Salpetersäure löst sich die Chrysamminsäure leicht, beim Erwärmen mit starker Gasentwicklung. Nach längerem Kochen kristallisirt beim Erkalten ein Körper in kleinen goldgelben glänzenden Schuppen, welcher mit Kali eine in kaltem und siedendem Wasser unlösliche, mit Natron eine in kleinen goldgrünen Nadeln lösliche Verbindung liefert.

Beim Erwärmen der Chrysamminsäure mit concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Zusatz von Wasser und Erkalten setzt sich ein Körper in kleinen grauschwarzen diamantglänzenden Nadeln ab, die sich in siedendem Wasser mit brauner Farbe lösen. Diese Auflösung mit Salpetersäure vermischt liefert kleine gelbe, stark glänzende Blätter, verschieden von der Chrysamminsäure.

Chrysamminsäure Salze. In dem Kali-, Baryt- und Bleisalz dieser Säure ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxyd;

sie sind durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet und verpuffen beim Erhitzen. Mineralsäuren entziehen die Basis, und hinterlassen die Chrysamminsäure.

Chrysamminsäures Kali. Die bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure nach dem Auswaschen mit Wasser erhaltene unreine Säure wird mit 20 Th. Wasser zum Sieden erhitzt und so lange eine verdünnte Auflösung von kohlenstoffsaurem Kali zugesetzt, bis alles gelöst ist. Man filtrirt und läßt erkalten, wo das chrysamminsaure Kali krystallisirt. Die feinen körnigen Krystalle werden nun mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser hellroth abfließt. Das von aloetin- und aloeresinsaurem Kali auf diese Weise befreite Salz wird nun zum zweitenmale umkrystallisirt.

Aus einer kochendheissen gesättigten Auflösung erhält man beim raschen Erkalten dieses Salz in Gestalt eines prächtig carminrothen krystallinischen Pulvers, beim langsamen Erkalten in kleinen goldgrünen Krystallblättern, ähnlich dem Murexid. Es löst sich in 1250 kaltem Wasser, die Auflösung ist purpurroth.

Das *Natronsalz* und *Bittererdesalz* sind dem Kalisalz in ihren Eigenschaften ähnlich.

Chrysamminsaurer Kalk und *Baryt* sind dunkelroth, körnig-krystallinisch, sehr schwerlöslich; das *Bleioxidsalz* ist ziegelroth, das *Silbersalz* dunkelbraun, beide unlöslich. Das *Kupferoxidsalz* ist in heissem Wasser löslich, krystallisirbar; ebenso das *Zinkoxidsalz*.

Alle diese Salze zeigen, mit einem Polirstahl trocken gerieben, einen gelben Metallglanz.

Chrysamminsäure und Ammoniak. Chrysamminsäure löst sich in heissem wässrigem Ammoniak zu einer dunkelpurpurrothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten kleine dunkelgrüne Krystallnadeln absetzt. Diese Krystalle sind in ihrem chemischen Verhalten von dem der übrigen chrysamminsauren Salze verschieden. Diese Krystalle gehen, in heissem Wasser gelöst, mit andern Metallsalzen Niederschläge, die in ihrem äussern Ansehen und ihrer Zusammensetzung von den chrysamminsauren abweichen. Wird die heisse Auflösung mit Salpetersäure vermischt, so wird sie hellpurpurroth, ohne Chrysamminsäure abzusetzen; erst nach dem Erkalten setzen sich daraus schwarze diamantglänzende Blätter ab, die durch Erhitzen mit Salpetersäure oder durch Kochen mit Kali, unter Verlust von Ammoniak, wieder in Chrysamminsäure rückwärts übergehen. Dieser Körper verdient eine genauere Untersuchung.

Chrysolepinsäure. Die bei der Darstellung der Chrysamminsäure erhaltene saure Mutterlauge und Waschflüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft; die erhaltenen Krystalle werden durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Oxalsäure befreit. Der Rückstand besteht entweder aus reiner Chrysolepinsäure, in glatten Schuppen oder Blättern von glänzend gelber Farbe, oder ihre Krystallblätter sind gemengt mit künstlichem Aloeblitter, in Gestalt eines gelben, nicht krystallinischen Pulvers. In letzterem Fall muß die Säure in Kalisalz verwandelt werden, aus dessen heisser gesättigter Lösung die Chrysolepinsäure beim Zusatz von Salpetersäure nach dem Erkalten krystallisirt. Die Chrysolepinsäure erhält man in schönen goldgelben Schuppen und Krystallblättern, welche dunkler sind wie Picrinsalpetersäure, in ihren Eigenschaften sonst derselben sehr ähnlich sind. Sie löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter. Die heisse Auflösung setzt nach dem Erkalten die Säure als gelbes glanzloses Pulver ab; aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt, behält sie ihre ursprüngliche Beschaffenheit. Die wässrige Auflösung ist gelbbraun, sehr bitter, durch Salpetersäure wird sie hellgelb. In einer Röhre erhitzt schmilzt die trockene Säure zu einer dicken braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch wird; weiter erhitzt verflüchtigt sie sich in stechenden, die Lunge stark angreifenden Dämpfen. Rasch und stark erhitzt

zerlegt sie sich plötzlich mit heftiger Explosion, unter Ausscheidung von Kohle. In trockenem Chlorgase geschmolzen bildet sich keine Chlorwasserstoffsäure. Mit Kalilauge eingedampft entwickelt sich zu Ende Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung.

Nach der Analyse von *Schunck* besitzt die Chrysolepinsäure die nemliche Zusammensetzung wie die Picrinsalpetersäure, ihre Formel ist $C_{12}H_4N_6O_{13}$, aq; allein ihre Salze weichen in ihrem Verhalten von den picrinsalpetersäuren ab, namentlich ist das chrysolepinsäure Kali weit leichter löslich wie das picrinsalpetersäure; sie detoniren übrigens beim Erhitzen mit der nemlichen Heftigkeit.

Chrysolepinsäures Kali. Formel: die nemliche wie die des picrinsalpetersäuren Kali's. Werden die bei der Darstellung aus Aloe und Salpetersäure erhaltenen, von der Oxalsäure befreiten Kristalle der rohen Chrysolepinsäure mit kohlen-säurem Kali neutralisirt und zur Kristallisation gebracht, so erhält man zuerst eine kristallinische Kruste von chrysolepinsäurem Kali, später ein Gemenge dieses Salzes mit aloetinsäurem Kali. Das letztere ist dem chrysolepinsäuren in leichten Flocken beigemengt und kann durch Abschlämmen leicht davon getrennt werden. Durch wiederholte Kristallisation erhält man reines chrysolepinsäures Kali in brandgelben, glänzenden, langen Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen violetten Metallglanz zeigen. Aus einer heissen concentrirten Auflösung setzt es sich in Schuppen ab. Das *Natronsatz* ist löslicher wie das Kalisatz, es kristallisirt in langen, spitzen Nadeln, die Kristallflächen sind gestreift und besitzen einen grünen Metallglanz. Das *Ammoniumsatz* kristallisirt in braunen Nadeln. Das *Barytsatz* ist leicht löslich und leicht in kurzen dunkelgelben Prismen zu erhalten. Das *Sibersatz* ist schwerlöslich, kristallisirbar, es stellt dunkelbraunrothe Nadeln dar, die im Lichte ein Farbenspiel von Roth und Grün zeigen.

Eine heisse concentrirte Auflösung des Kali- oder Natronsatzes mit essigsäurem Bleioxid gemischt, setzt gelbe starkglänzende Kristallblätter ab, welche eine Verbindung sind von basisch chrysolepinsäurem Bleioxid mit neutralem essigsäurem Bleioxid, $2(C_{12}H_4N_6O_{13})_2 + C_4H_6O_3$, PbO. Mit Wasser gekocht verlieren sie ihr kristallinisches Ansehen und verwandeln sich in ein gelbes Pulver, welches sich in einem Ueberschuss von einer gesättigten Auflösung von essigsäurem Bleioxid wieder löst und mit seinen früheren Eigenschaften beim Erkalten wieder kristallisirt. In verdünnter Essigsäure lösen sich die Kristalle leicht; die Auflösung setzt, zur Syrupconsistenz gebracht, kleine dunkelbraune metallglänzende Schuppen des neutralen (?) Bleisatzes ab. Das Verhalten dieser Bleisatzes charakterisirt die Chrysolepinsäure. Das picrinsalpetersäure Kali bildet mit essigsäurem Bleioxid einen gelben pulverigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag.

Bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure geht bei der Destillation ein flüchtiger Körper über, von Bittermandelgeruch. *Boutin* scheint ihn dargestellt zu haben, doch sind seine Eigenschaften nicht näher von ihm beschrieben und es gelang *Schunck* seine Darstellung nicht.

Asparagin.

Zusammensetzung im kristallisirten Zustand $C_8N_4H_{16}O_6 + 2aq$.

Zusammensetzung des bei 120° getrockneten $C_8N_4H_{16}O_6$.

Synonyme: Asparamid, Althain, Agédoil.

Das Asparagin entdeckten 1805 *Vauquelin* und *Robiquet*. Später fand letzterer eine kristallisirbare Substanz im Süßholz, die *Caventou* Agédoil nannte, und *Bacon* eine angeblich alkalische in Althäawurzeln, welche er Althain nannte. Genauere Versuche von *Henry & Plisson* zeigten jedoch,

dafs alle diese Substanzen identisch sind. — Das Asparagin u. s. w. findet sich in den Spargelsprossen, dem Süfsholz, der Althäawurzel, dem Beinwell (*Symphytum*, off.), den Kartoffeln und wohl noch mehreren andern Pflanzen.

§. 211. Man macerirt zu seiner Darstellung zerschnittene Althäawurzeln mit einer sehr dünnen Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur, seiht die Flüssigkeit klar ab, schlägt den gelösten Kalk mit kohlensaurem Ammoniak nieder, und verdampft das Filtrat zuletzt im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups. Nach 3 — 4 Tagen scheiden sich daraus körnige, wie Sand anzufühlende Kristalle von Asparagin ab, die man durch Abwaschen mit Wasser und Umkristallisiren reinigt. *Boutron* und *Pelouze* wenden anstatt Kalkwasser reines Wasser an, und verfahren sonst wie angegeben. *Vauquelin* und *Robiquet* erhielten das Asparagin durch Aufkochen des ausgepressten Saftes frischer Spargeln, Abdampfen und Kristallisiren.

§. 212. Das Asparagin kristallisirt in wasserhellen, durchsichtigen, geraden rhombischen, oder kurzen sechsseitigen Prismen von 1,519 spec. Gew. bei 14° C.; es ist geruchlos, schmeckt kühlend fade, schwach ekeleregend, knirscht zwischen den Zähnen und ist mäfsig hart, leicht zerreiblich. Beim Erhitzen werden die Kristalle unter Wasserverlust (11,91 p. c.) undurchsichtig. Es löst sich in 58 Th. Wasser von 13° C., leichter in heifsem. Es ist in Weingeist, nicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich.

Durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien wird es nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme zerlegt in Ammoniak und Asparaginsäure. Dieselbe Veränderung erleidet es, wenn es in geschlossenen Apparaten mit Wasser einer hohen Temperatur ausgesetzt wird; auch in gährenden Flüssigkeiten zerlegt es sich in dieselben Produkte. Metallsalze werden von seinen Auflösungen nicht gefällt.

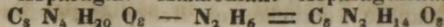
Asparaginsäure. Syn.: *Aspartsäure*, *Asparamsäure*. Zweibasische Säure. Formel der wasserfreien in dem Silbersalz $C_8 N_2 H_{10} O_6$; der kristallisirten $C_8 N_2 H_{10} O_6 + 2aq$.

Diese Säure entsteht aus dem Asparagin durch Behandlung mit Alkalien und starken Säuren. Am einfachsten wird sie durch Kochen mit Kalilauge gebildet, wenn es so lange fortgesetzt wird, bis man keine Entwicklung von Ammoniak mehr bemerkt. Es entsteht asparaginsaures Kali, aus dem sich beim Uebersättigen mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne die Asparaginsäure abscheidet; sie bleibt rein zurück, wenn der trockene Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Die *Asparaginsäure* stellt zarte weifse, glimmerartige Blättchen dar, von Perlmutterglanz, sie sind geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmack; löslich in 128 Th. Wasser von 15°, in siedendem leichter; unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in Weingeist. Die Auflösungen röthen Lackmus; durch mäfsig concentrirte Salpetersäure unveränderlich, selbst beim Sieden. Beim anhaltenden Sieden mit starker Salzsäure, so wie beim Erhitzen in starker Kalilauge zersetzbar in Ammoniak und eine neue, in Wasser sehr lösliche, nicht näher untersuchte Säure. Die Asparaginsäure verliert bei 120° nichts an ihrem Gewicht.

Die Asparaginsäure entsteht, indem sich von den Elementen des kristallisirten Asparagins die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak trennen.

Asparagin. Ammoniak. Asparaginsäure.



Asparaginsäure Salze. Die Asparaginsäure enthält 2 At. Wasser (13,48 p. c.), welche in den Salzen ganz oder zur Hälfte ersetzt sind durch ihre Aequivalente von Metalloxid. Die bis jetzt dargestellten Salze sind meistens in Wasser löslich. Das Silbersalz ist ein weißes kristallinisches Pulver, seine Formel ist $C_8 N_2 H_{10} O_6 + 2AgO$.

Organische Basen.

Unter organischen Salzbasen begreift man im engeren Sinne eine Klasse von zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körpern, welche die Eigenschaften der basischen Metalloxide besitzen, die sich also mit Säuren zu Salzen zu verbinden vermögen. Sie unterscheiden sich wesentlich von den stickstofffreien Basen, dem Aethyl und Methyl, insofern in ihren Salzverbindungen, durch wechselseitige Zersetzung mit andern Salzen, die Säuren vertreten werden können durch andere Säuren; sie sind in diesem Verhalten am ähnlichsten den Ammoniaksalzen.

Die größere Anzahl der organischen Basen findet sich fertig gebildet in Pflanzentheilen und Pflanzensäften, sie heißen *vegetabilische* oder *Pflanzenbasen*, andere können künstlich in gewissen Zersetzungsprocessen erzeugt werden. Diejenigen unter den organischen Basen, welche in ihrer wässrigen oder weingeistigen Lösung geröthetes Lackmus wieder in Blau zurückführen oder Curcumapapier braun färben, heißen auch *organische Alkalien*, *Alkaloide*.

Die erste in der Natur vorkommende organische Basis wurde von *Sertürner* (1804) entdeckt; das allgemeine Verfahren zur Darstellung der organischen Basen richtet sich nach dem Zustande und den Eigenschaften, die sie besitzen. Die in Wasser unlöslichen erhält man aus den Pflanzenstoffen, in denen sie vorkommen, durch Ausziehung mit einer verdünnten Säure, welche damit ein lösliches Salz bildet. Im Kleinen werden die Pflanzenstoffe mit Salzsäure- oder Schwefelsäure-haltigem Wasser wiederholt ausgekocht, bis der letzte Auszug keine nachweisbare Spuren von organischen Basen mehr enthält; im Großen geschieht das Ausziehen durch die sog. Deplacirungsmethode, in welcher die gröblich gepulverten Stoffe, in mehr hohe als weite Gefäße gefüllt, anfänglich mit verdünnten Mineralsäuren, zuletzt mit reinem Wasser bis zum Verschwinden aller sauren Reaction ausgelaugt werden. Der zweite, dritte und die folgenden Aufgüsse werden zum Ausziehen von frischen Stoffen benutzt, in der Art also, daß man stets nur sehr concentrirte Auszüge zur weiteren Bearbeitung verwendet. Der saure Auszug wird entweder geradezu, oder nach vorhergegangener Concentration durch Abdampfen, mit einem löslichen Alkali, mit Ammoniak, Kalkhydrat, kohlensaurem Natron schwach übersättigt, wo dann die Pflanzenbase, wiewohl meistens gefärbt und unrein, niederfällt. Die weitere Reinigung geschieht, wenn sie in Alkohol in der Kälte und Wärme ungleich löslich ist, durch Kristallisation aus Alkohol, oder man sättigt sie genau mit einer Säure, mit der sie ein lösliches leichtkristallisirbares Salz bildet, behandelt diese Auflösung mit kalkfreier Thierkohle, reinigt das Salz durch weitere Kristallisationen aus Wasser, und schlägt zuletzt aus dem reinen Salze die Basis mit einem Alkali nieder.

Manche organische Basen sind in Wasser löslich, flüchtig und destillirbar; diese erhält man, wie das *Coniin*, *Nicotin*, am besten auf die Weise, daß man den Samen, das Kraut oder den Pflanzentheil, worin sie vorkommen, mit einer verdünnten Mineralsäure auskocht, die erhaltene Auflösung zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, mit einer starken Kalilauge vermischt und der Destillation unterwirft. Man erhält in diesem Fall ein Destillat, welches die flüchtige Basis und zu gleicher Zeit eine reichliche Menge Ammoniak enthält. Man sättigt das Destillat mit ver-

dünnter Oxalsäure oder Schwefelsäure, dampft es zur Trockne ab und digerirt es in der Kälte mit Alkohol, wo oxalsaures und schwefelsaures Ammoniak zurückbleiben, während sich das oxalsäure oder schwefelsäure Salz der organischen Basis auflöst. Aus der weingeistigen Auflösung desselben entfernt man den Weingeist durch Verdampfen, bringt den Rückstand in ein verschließbares Glas, setzt ihm sein halbes Volum einer starken Kalilauge und sodann sein gleiches Volum Aether zu, und sucht das Ganze durch anhaltendes Schütteln aufs innigste zu mengen. Das Kali scheidet die organische Basis ab, welche von dem Aether aufgenommen wird; es entstehen zwei Schichten, von denen die obere eine etwas ammoniakhaltige Auflösung der Basis in Aether ist; in einer Retorte abdestillirt entweicht das Ammoniak mit den Aetherdämpfen und es bleibt die Basis zurück, welche bei fortgesetztem Erhitzen im Wasserbade in reinem Zustande überdestillirt.

Auf eine ähnliche Weise erhält man die in Wasser und Aether löslichen organischen Basen, indem der saure Auszug abgedampft und die concentrirte Auflösung mit Aetzkalilauge und mit Aether digerirt wird, wo man eine ätherische Auflösung der Basis erhält, die beim Verdampfen des Aethers die Basis hinterläßt.

Was die alkalischen Eigenschaften der organischen Basen betrifft, so scheint der Stickstoff einen hauptsächlichsten Antheil daran zu haben. Die meisten organischen Basen enthalten Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; in keiner einzigen fehlt der Stickstoff; in manchen ist kein Sauerstoff enthalten, und in denen, in welchen Sauerstoff einen Bestandtheil ausmacht, scheint er in keiner Beziehung zu ihrer Fähigkeit zu stehen, mit den Säuren Salze zu bilden. In geradem Gegensatz mit dem Verhalten der basischen Metalloxyde nimmt nemlich mit ihrem Sauerstoffgehalte die Säuremenge, die sie zu ihrer Sättigung bedürfen, nicht zu; die sauerstofffreien organischen Basen bedürfen bei gleichen Gewichten mehr Säure, um neutrale Salze zu bilden, als die sauerstoffhaltigen, und diese um so *weniger Säure, je mehr Sauerstoff sie enthalten.*

Die meisten bis jetzt untersuchten Basen enthalten in einem Atom (in derjenigen Menge, die man bedarf, um 1 Aeq. irgend einer Säure zu neutralisiren) 1 Aeq. Stickstoff, einige enthalten 2 und mehr Aequivalente von diesem Elemente.

Die vom Kristallwasser befreiten organischen Basen vereinigen sich direct und ohne etwas abzugeben mit wasserfreien Wasserstoffsäuren.

Zu Sauerstoffsäuren verhalten sie sich wie Ammoniak, indem sie sich nur mit den Hydraten dieser Säuren vereinigen, deren Hydratwasser, als wesentlicher Bestandtheil des Salzes, ohne Zersetzung nicht abgeschieden werden kann. Wie das Ammoniak bilden ihre salzsauren Salze Doppelverbindungen mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid. Von den Ammoniaksalzen abweichend ist der Kristallwassergehalt ihrer salzsauren Salze.

Die Salze von Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codein, Coniin, Delphinin, Emetin, Morphin, Narcotin, Strychnin und Veratrin werden von Gallusinfusion weiß gefällt, der Niederschlag ist ein gerbsaures Salz, was durch Sauerstoffaufnahme an der Luft in ein lösliches gallussaures Salz übergeht.

Durch Chlor erleiden die organischen Basen, so wie ihre Salze, bei Gegenwart von Wasser eine Veränderung, es entsteht Salzsäure, die sich mit der freien Basis zu einem löslichen Salze vereinigt, was durch Chlor eine weitere Zersetzung erfährt. Eine Auflösung eines Brucinsalzes wird beim Einleiten von Chlorgas gelb, brandgelb, hochroth, blutroth, zuletzt wird sie wieder gelb. Chlorgas bringt in Strychninsalzen einen weißen Niederschlag hervor, welcher so lange zunimmt, bis kein Strychnin mehr in Auflösung vorhanden ist; bei Einmischung von Brucin ist der Niederschlag gelb oder roth gefärbt; der Strychnin-Niederschlag enthält Chlor und Stickstoff. Da derselbe noch in Flüssigkeiten entsteht, die nur $\frac{1}{1000}$ Strychnin enthalten, so läßt sich das Chlor als Erkennungsmittel des

Strychnins benutzen. Es ist kürzlich von *Fufs* behauptet worden, daß das *Bruicin* eine Verbindung sey von Strychnin mit einem Harze, was sein Verhalten gegen Chlor nicht sehr wahrscheinlich macht. *Chinin-* und *Cinchoninsalze* werden durch Chlor gelb, rosenroth, violethroth; es schlägt sich ein rother harzähnlicher Körper nieder, welcher an der Luft braun, hart und pulverisirbar wird. Morphinsalze werden unter denselben Umständen orange, später blutroth, zuletzt unter Fällung einer gelben Materie gelb; *Narcotin* wird fleischroth, dunkelroth, zuletzt schlägt sich ein brauner, beim Waschen grau werdender Körper nieder. (*Pelletier.*) Eine Auflösung von schwefelsaurem *Chinin*, die man mit Chlor gesättigt hat, nimmt bei Uebersättigung mit Ammoniak eine grasgrüne Farbe an, und es schlägt sich ein körniges chlorfreies (?) Pulver von derselben Farbe nieder. Die rückbleibende Flüssigkeit wird an der Luft braun, und liefert abgedampft einen Rückstand, der sich in Alkohol mit rother Farbe löst. (*Brandes & Leber.*)

Löst man 2 Th. *Strychnin* mit 1 Th. Iod in heissem Alkohol auf und läßt erkalten, so bilden sich gelbe glänzende, dem Musivgold ähnliche Krystallschuppen, und aus der rückständigen Flüssigkeit krystallisirt iodwasserstoffsäures *Strychnin*. Aus einer Auflösung von *Bruicin* in Alkohol erhält man mit Iodtinktur einen braun orangefarbenen Niederschlag; bei Ueberschufs von Iod ist derselbe braun, harzartig. *Chinin* und *Cinchonin* liefern, auf dieselbe Weise behandelt, klare braune Flüssigkeiten, die beim Verdampfen safrangelbe Blättchen einer Iodverbindung, zuletzt iodwasserstoffsäures Salz absetzen.

Die ebenerwähnten Niederschläge sind Iodverbindungen, sie werden durch Säuren beim Erwärmen unter Freiwerden von Iod zersetzt, die Säure enthält die unveränderte Basis in Auflösung. Mit Kali und Natron in Berührung entsteht Iodkalium, mit salpetersaurem Silberoxid gelbes Iodsilber und das salpetersaure Salz dieser Basen. Wo der Sauerstoff des Silberoxids oder des Kaliums hinkommt, wenn sie in diesen Zersetzungen in Iodkalium oder Iodsilber übergehen, ist nicht ermittelt. Es ist ferner nicht entschieden, ob diese Iodverbindungen, welche von *Pelletier* zuerst dargestellt wurden, mit einer Reihe von andern identisch sind, die von *Bouchardat* als Verbindungen von Iod mit iodwasserstoffsäuren Salzen beschrieben worden sind; sie werden nach ihm dargestellt durch Fällung eines Salzes einer organischen Basis mit einer mit Iod gesättigten Auflösung von Iodkalium. Es entstehen in diesem Fall gefärbte, in Wasser unlösliche, in Alkohol zum Theil lösliche und kristallisirbare Niederschläge, die mit Eisen und Zink in Berührung sich entfärben und damit Doppelverbindungen von Iod-Eisen oder -Zink und dem iodwasserstoffsäuren Salz der Basis bilden. Alkalien sollen sich mit diesen Verbindungen zerlegen in Iodkalium, in eine Portion unveränderter Basis, und in eine zweite Portion, die den Sauerstoff des in Iodkalium übergegangenen Kaliums enthält; die letztere soll hierdurch in eine neue salzfähige Basis verwandelt werden.

Aus dem Verhalten dieser Basen zu Iod erklärt sich die Eigenschaft der Iodsäure, in den iodwasserstoffsäuren Salzen der organischen Basen unter Freiwerden von Iod gefärbte Niederschläge hervorzubringen.

Das *Morphin* weicht in seinem Verhalten zu Iod von den andern Basen ab, es entsteht iodwasserstoffsäures *Morphin* und ein brauner Körper, der kein *Morphin* mehr enthält.

Die Wirkung der Säuren auf die organischen Basen, insofern sie dadurch veränßert werden, ist nur einer Färbung nach bekannt, welche das *Bruicin* und seine Salze durch Salpetersäure, *Morphin* durch diese Säure und Iodsäure erfahren. Das *Bruicin* wird durch Salpetersäure blutroth gefärbt (woran der Gehalt in brucinhaltigem Strychnin erkannt wird), *Morphin* wird rosenroth. Anhaltend mit überschüssiger Salpetersäure gekocht werden sie zerstört, die rückständige Flüssigkeit ist meistens gefärbt und enthält kein Ammoniak.

Was die Wirkung der Alkalien auf organische Basen betrifft, so weiß man davon äußerst wenig; manche sind in Alkalien löslich (Chinin in warmem Ammoniak, Morphin in kaustischen fixen Alkalien), alle werden beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Verändernde Einwirkungen von Salzen auf organische Basen kennt man nur einer Färbung nach, welche Morphin und seine Salze mit Eisenchlorid und Goldchlorid zeigt, sie nehmen damit in Berührung eine dunkelblaue, leicht verschwindende Farbe an.

Uebersicht der Zusammensetzung der organischen Salzbasen.

a) Sauerstofffreie, flüchtige Basen.

1) Anilin.		2) Nicotin. (in d. Platinverb.)		3) Coniin (?).	
<i>Fritzsche.</i>		<i>Ortigosa.</i>		<i>J. L.</i>	
	berechn.		berechn.		gefund.
Kohlenstoff	77,63		73,26		66,91
Wasserstoff	7,40		9,65		12,00
Stickstoff	14,97		17,09		12,81
	100,00		100,00	Sauerstoff	8,28
Formel: $C_{12}H_{14}N_2$.		Formel: $C_{10}H_{16}N_2$.			100,00
Atomgew. ber. 1181,6.		Atomgew. ber. 1035,4.		Formel: $C_{12}H_{28}N_2O?$	
		— gef. 1042,5.		Atomgew. 1369 (?).	

b) Aus dem ätherischen Senföl entstehende Basen.

4) Thiosinamin.		5) Sinamin.		6) Sinapolin.	
<i>Varrentrapp u. Will.</i>		<i>Varrentrapp u. Will.</i>		<i>Varrentrapp u. Will.</i>	
Kohlenstoff	41,66		58,77		60,32
Wasserstoff	6,81		7,20		8,42
Stickstoff	24,12		34,03		19,96
Sauerstoff	0,00		0,00		11,30
Schwefel	27,41		0,00		0,00
	100,00		100,00		100,00
Formel: $C_8H_{16}N_4S_2$.		Formel: $C_4H_6N_2$.		Formel: $C_{14}H_{24}N_4O_2$.	
Atomgew. ber. 1467,7.		Atomgew. ?		Atomgew. ber. 1773,9.	
— gef. 1496,7.				— gef. 1784.	

c) In den Chinarinden enthaltene Basen.

7) Chinin.		8) Cinchonin.		9) Aricin ?	
<i>J. L.</i>		<i>J. L.</i>		<i>Pelletier.</i>	
	berechn.		berechn.		
Kohlenstoff	74,37		78,18		71,0
Wasserstoff	7,30		7,66		7,0
Stickstoff	8,60		9,05		8,0
Sauerstoff	9,75		5,10		14,0
	100,00		100,00		100,0
Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_2$.		Formel: $C_{20}H_{24}N_2O$.		Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_3?$	
Atomgew. ber. 2055,53.		Atomgew. ber. 1955,5.		Atomgew. ber. 2155.	
— gef. 2062.		— gef. 2005,1.			

d) In den Papaveraceen vorkommende Basen.

10) Morphin.

	berechn.
Kohlenstoff	72,28
Wasserstoff	6,74
Stickstoff	4,80
Sauerstoff	16,18
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{17}H_{19}N_3O_5$
Atgew. ber.	3602.
— gef.	3700.

11) Codein.

	berechn.
Kohlenstoff	74,27
Wasserstoff	6,93
Stickstoff	4,92
Sauerstoff	13,88
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{18}H_{21}N_3O_5$
Atgew. ber.	3702.

12) Narcotin.

	berechn. I.	berechn. II.
Kohlenstoff	65,27	64,99
Wasserstoff	5,32	5,30
Stickstoff	3,78	3,11
Sauerstoff	25,63	26,16
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{40}H_{40}N_2O_{12}$	$C_{48}H_{48}N_2O_{11}$
Atgew. ber.	4684.	5645.

13) Thebain.

Kane.

	berechn.	gefund.
Kohlenstoff	74,57	74,41
Wasserstoff	6,83	6,78
Stickstoff	6,89	6,94
Sauerstoff	11,71	11,87
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{21}H_{23}N_2O_5$?	
Atgew. ber.	2562,6.	
— gef.	2623 — 2745.	

14) Pseudomorphin.

Pelletier.

	gefund.
Kohlenstoff	52,74
Wasserstoff	5,81
Stickstoff	4,08
Sauerstoff	37,37
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{27}H_{36}N_2O_{14}$?
Atgew. ber.	4090.

15) Narcein.

Courbe.

Pelletier.

	gefund.	gefund.
Kohlenstoff	57,02	54,73
Wasserstoff	6,64	6,52
Stickstoff	4,76	4,33
Sauerstoff	31,58	34,42
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{23}H_{40}N_2O_{12}$?	$C_{32}H_{48}N_2O_{16}$?
Atgew. ber.	4016,3.	4821,9.
— gef.		

16) Chelidonin.

Will.

	berechn.
Kohlenstoff	68,90
Wasserstoff	5,62
Stickstoff	11,97
Sauerstoff	13,51
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{40}H_{40}N_6O_6$
Atgew. ber.	4438,1.
— gef.	4484,9.

e) In den Solanaceen, Strychnaceen u. s. w. vorkommende Basen.

17) Atropin.

J. L.

	gefund.
Kohlenstoff	70,98
Wasserstoff	7,83
Stickstoff	4,83
Sauerstoff	16,36
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{14}H_{16}N_2O_6$?
Atgew. ber.	3662,9.

18) Solanin.

Blanchet.

	gefund.
Kohlenstoff	62,11
Wasserstoff	8,92
Stickstoff	1,64
Sauerstoff	27,33
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{84}H_{116}N_2O_{23}$?
Atgew. ber.	10308,6.
— gef.	10763.

19) Jervin.

Will.

	berechn.
Kohlenstoff	76,41
Wasserstoff	9,36
Stickstoff	5,89
Sauerstoff	8,34
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{60}H_{90}N_4O_4$
Atgew. ber.	6001,7.
— gef.	6014.

20) Brucin.

	berechn.
Kohlenstoff	71,11
Wasserstoff	6,60
Stickstoff	7,49
Sauerstoff	14,80
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{44}H_{50}N_4O_7$.

Atgew. ber. 4729,1.

— gef. 4860,0.

21) Strychnin.

	berechn.
Kohlenstoff	76,36
Wasserstoff	6,51
Stickstoff	8,04
Sauerstoff	9,09
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{44}H_{46}N_4O_4$.

Atgew. ber. 4404,25.

— gef. 4404,1.

22) Sabadillin.

	Couerbe. gefunden.
Kohlenstoff	64,18
Wasserstoff	6,88
Stickstoff	7,95
Sauerstoff	20,99
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{20}H_{25}N_2O_5?$

Atgew. ber. 3368,3.

— gef. 2637,6.

23) Veratrin.

Couerbe, Dum. u. Pellet.

	gefunden.	gefunden.
Kohlenstoff	71,48	66,75
Wasserstoff	7,67	8,54
Stickstoff	5,43	5,04
Sauerstoff	16,42	19,67
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Form. Couerbe: $C_{54}H_{43}N_2O_6?$

Atgew. ber. 3644,4.

— gef. 3418,1.

24) Delphinin.

Couerbe.

	gefunden.
Kohlenstoff	76,69
Wasserstoff	8,89
Stickstoff	5,93
Sauerstoff	7,49
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{27}H_{32}N_2O_2?$

Atgew. ber. 2677,9.

— gef. 2627,8.

25) Staphisain.

Couerbe.

	gefunden.
Kohlenstoff	73,57
Wasserstoff	8,71
Stickstoff	5,78
Sauerstoff	11,94
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{15}H_{23}N O?$

26) Menisperm. in.

Pellet. u. Couerbe.

	gefunden.
Kohlenstoff	71,89
Wasserstoff	8,01
Stickstoff	9,57
Sauerstoff	10,53
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{18}H_{24}N_2O_2?$

Atgew. ber. 1902,6.

27) Emetin.

Pelletier.

	gefunden.
Kohlenstoff	64,57
Wasserstoff	7,77
Stickstoff	4,30
Sauerstoff	22,96
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{57}H_{64}N_2O_{10}?$

ber. 1369.

28) Corydalin.

Fr. Döbereiner.

	gefunden.
Kohlenstoff	63,05
Wasserstoff	6,83
Stickstoff	4,32
Sauerstoff	25,80
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{54}H_{44}N_2O_{10}^{1/2}?$

29) Berberin.

Buchner, V. u. S.

	berechn.
Kohlenstoff	61,16
Wasserstoff	5,44
Stickstoff	4,29
Sauerstoff	29,11
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{55}H_{56}N_2O_{12}$.

Atgew. ber. 4124,1.

— gef. 4135,8.

30) Piperin.

berechn.

Kohlenstoff	71,94
Wasserstoff	6,56
Stickstoff	4,90
Sauerstoff	16,70
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{34}H_{58}N_2O_6$.

Atgew. ber. 3613.

— gef. 3490.

31) Harmalin.

Varrentrapp u. Will.

	berechn.
Kohlenstoff	74,80
Wasserstoff	6,64
Stickstoff	14,48
Sauerstoff	4,08
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{24}H_{26}N_4O$.

Atgew. ber. 2450,7.

— gef. 2454.

32) Caffein.

Pfaff u. J. L.

	berechn.
Kohlenstoff	49,79
Wasserstoff	5,08
Stickstoff	28,78
Sauerstoff	16,12
	<hr/> 100,00

Formel: $C_8H_{10}N_4O_2$.

Atgew. ber. 1227,9.

33) Theobromin.

Woskresensky.

	berechn.	gefunden.
Kohlenstoff	46,43	46,97
Wasserstoff	4,21	4,61
Stickstoff	35,85	35,38
Sauerstoff	13,51	13,04
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Formel: $C_7H_{10}N_6O_2$.

Atgew. ber. 1543,8?

Aus der Betrachtung der Formeln des *Chinins* und *Cinchonins* ergibt sich, dafs beide nur durch das Gewicht von einem Atom Sauerstoff von einander verschieden sind, in der Art, dafs man beide als Oxide eines und desselben Radikals betrachten könnte. Eine ähnliche Beziehung zeigt sich zwischen dem *Codein* und *Morphin*, und ihr Vorkommen in einerlei Pflanzen, ihre wechselnde Menge giebt der Vermuthung Raum, dafs diese chemische Beziehung nicht zufällig ist, und dafs eine dieser Basen durch Aufnehmen oder Abgeben von Sauerstoff in die andere übergehen kann. Versuche, diese Verwandlung künstlich zu bewirken, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt, woraus sich natürlich nicht folgern läfst, dafs sie unmöglich ist. Nach dem von *Varrentrapp* und *Will* erhaltenen Atomgewicht des *Brucins* enthält es die Elemente von 2 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff mehr als das *Strychnin*.

Man hat die Vermuthung ausgesprochen, dafs der Stickstoff in diesen Basen in der Form von Ammoniak oder in der Form von Amid enthalten und dafs die basischen Eigenschaften hiervon abhängig seyn könnten. In dem Harnstoff hat man in der That eine Amidverbindung von basischen Eigenschaften, allein seine Constitution als Amid ist nur eine Vorstellung, für welche man keinen Beweis hat. Soviel ist gewifs, wenn Ammoniak fertig gebildet in diesen Körpern enthalten wäre, so müste man ein Ammoniak Salz bei ihrer Zerstörung durch Salpetersäure, oder beim Schmelzen mit Kalihydrat eine dem Amid entsprechende Sauerstoffverbindung erhalten; beides ist nicht der Fall.

Berzelius hat für die organischen Basen zur Bezeichnung ihres elektropositiven Charakters den oder die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen mit dem darüber angebrachten Zeichen der positiven Elektricität vorgeschlagen, was in dem Folgenden beibehalten wird. $\overset{+}{\text{Ch}}$ bezeichnet 1 At. Chinin; $\overset{+}{\text{Cl}} = 1$ At. Cinchonin etc. etc.

Unter den organischen Basen sind Anilin, Coniin, Nicotin ölartig, flüchtig, die andern größtentheils kristallisirbar, farblos, geruchlos, luftbeständig; an sich gewöhnlich geschmacklos, besitzen sie in ihren Auflösungen oder in der Form von löslichen Salzen meistens einen sehr bitteren oder bitterscharfen Geschmack; sie gehören in gewissen Dosen zu den kräftigsten Heilmitteln.

Die salzsauren Salze aller bis jetzt bekannten organischen Basen geben, wie oben erwähnt, mit Platinchlorid Doppelverbindungen, welche kein Wasser enthalten; gewöhnlich sind diese unlöslich und besitzen die Form von kristallinischen gelben Niederschlägen; manche davon, wie die des Morphins und Nicotins, sind schwer löslich, andere, wie das Coniin-Platindoppelsalz, leicht löslich in Wasser. Der Schwierigkeit wegen, die Salze der organischen Basen in einer für die Ausmittlung ihres Atomgewichts geeigneten Form zu erhalten, werden diese Platindoppelsalze gewöhnlich zu dieser Bestimmung benutzt, und als Grundlage zur Berechnung wird diejenige Menge organischer Basis als ein Atom angenommen, die sich in diesen Platindoppelsalzen verbunden findet mit 1 At. Platin. Aus der nach dem Glühen rückbleibenden Menge Platin wird das Atomgewicht des Salzes berechnet, aus dem man, nach Abzug von 1 At. Platinchlorid, das Atomgewicht des wasserfreien neutralen salzsauren Salzes übrig behält.

Eine weingeistige Auflösung von Picrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure) fällt die weingeistigen Auflösungen von Chinin, Cinchonin, Oxycanthin reichlich hellgelb, Brucin dunkelgelb, Strychnin heller gelb wie Brucin; Morphin, Narcotin, Veratrin, Solanin, Coniin, Emetin werden nicht davon gefällt; Codein giebt damit einen schwachen Niederschlag. Der Chinin- und Cinchoninniederschlag ist in Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich; der Brucin- und Strychninniederschlag löst sich leicht in Salpetersäure, der erstere mit blutrother Farbe. (*Kemp.*)

a) *Flüchtige, ölartige organische Basen.**Anilin.*

Symb. $\overset{+}{A}$. Formel und Zusammensetzung s. S. 562.

Kristallin von *Unverdorben*. Als Zersetzungsprodukt der Anthranilsäure und der anthranilsauren Salze entdeckt von *Fritzsche*.

Bei seiner Darstellung trennen sich von den Bestandtheilen der kristallisirten Anthranilsäure (s. S. 547) die Elemente von 2 At. Kohlensäure, $C_{14}H_{12}N_2O_4 - 2CO_2 = C_{12}H_{12}N_2 = 1$ Atom Anilin. Gewöhnlich destillirt bei seiner Darstellung etwas Anthranilsäure mit über, von der man es durch Rectification über etwas Kalihydrat in einem Strome kohlen-saurem Gas befreit.

Das Anilin stellt eine ölartige, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar von starkem unangenehm aromatischen Geruch; mit Aether und Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar; in Wasser nur wenig löslich nimmt es beim Contact damit eine gewisse Menge auf, welche bei Destillation mit dem ersten Drittel des Destillats übergeht; an der Luft wird es gelb, dann braun und in einen harzähnlichen Körper verwandelt. Es löst in der Hitze Schwefel auf, der in der Kälte wieder auskristallirt; es verbindet sich mit Iod unter Erhitzung.

Mit Salpetersäure im Ueberschuss erwärmt löst es sich mit blauer oder grüner Farbe. In den Anilinsalzen bringt wässrige Chromsäure einen tief schwarzblauen chromoxidhaltigen Niederschlag hervor.

Chlorwasserstoffsäures Anilin, $\overset{+}{A}, Cl_2H_2$, ist leichtlöslich, kristallisirbar. *Oxalsäures Anilin*, $\overset{+}{A}, \overset{-}{O}$, aq; in Wasser löslich und daraus in schönen, mehrere Linien langen Nadeln kristallisirbar; es enthält 67,64 p. c. Anilin.

Nicotin.

Symb. $\overset{+}{Ni}$. Entdeckt von *Reimann* und *Posselt*. (Formel und Zusammensetzung s. S. 562.)

§. 213. Die ätherische Auflösung des Nicotins, welche man nach S. 560 erhalten hat, wird in einer Retorte der Destillation unterworfen, der Rückstand in der Retorte nach Entfernung des Aethers in eine kleinere Retorte gebracht und im Wasserbade destillirt; es geht im Anfange ein etwas wasser- und alkoholhaltiges, in der Mitte vollkommen farbloses, zuletzt etwas gelblich gefärbtes Nicotin über. Es ist zweckmäfsig, während der Destillation einen schwachen Strom kohlen-saures Gas durch die Retorte zu leiten, theils um die Destillation zu beschleunigen, theils um den zersetzenden Einfluss der Luft abzuschließen.

Man kann auch trockene Tabaksblätter mit $\frac{1}{2}$ Aetzkali und der nöthigen Menge Wasser destilliren, den Rückstand noch 2mal oder überhaupt so lange mit Zusatz von Wasser wieder destilliren, bis er nicht mehr scharf schmeckt. Die Destillate sättigt man mit Schwefelsäure, verdampft bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne; zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, destillirt den Weingeist ab, versetzt den Rückstand mit wässrigem Kali und destillirt, so lange eine fast farblose Flüssigkeit übergeht. Diese wird wieder-

holt mit Aether geschüttelt, bis sie nicht mehr scharf schmeckt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium geschüttelt, bis dieses nicht mehr feucht wird, und der Aether in gelinder Wärme abdestillirt. Das rückständige bräunliche Nicotin wird vorsichtig im salzsauren Kalkbad rectificirt. (*Reimann und Possell.*)

§. 214. Reines Nicotin stellt eine farblose, klare, öartige Flüssigkeit dar, von schwachem (bei Ammoniakgehalt sehr starkem) Geruch nach Tabak; es siedet bei 246° unter Zersetzung, destillirt in niedrigeren Temperaturen langsam und ohne Rückstand über; sein spec. Gew. ist 1,018 (*O. Henry und Boutron-Charlard*). Es stellt die gerötheten Pflanzenfarben wieder her und bräunt vorübergehend Curcumapapier. Es ist leicht entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend; mischt sich mit Wasser und wird aus dieser Auflösung, wenn sie mit Kalihydrat gesättigt wird, öartig wieder abgeschieden. Aether entzieht der wässerigen Auflösung alles Nicotin; es ist mischbar in jedem Verhältniß mit Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen. Beim Contact mit trockenem Kalihydrat wird es zersetzt.

An der Luft bräunt sich das Nicotin unter Bildung einer harzigen Substanz. Salpetersäure, Iod und Chlor zersetzen das Nicotin.

Das Nicotin ist äußerst giftig ($\frac{1}{4}$ Tropfen tödtet ein Kaninchen, 1 Tropfen einen Hund). Wirkt nicht erweiternd auf die Pupille (bei einer Katze brachte $\frac{1}{10}$ Gran Nicotin ins Auge gestrichen heftige Convulsionen mit Schäumen vor dem Munde, beschleunigtes röchelndes Athmen, raschen Herzschlag und Lähmung der hintern Extremitäten hervor, Zufälle, die nach einer Stunde verschwinden).

Das Nicotin verbindet sich mit Säuren und neutralisirt sie vollständig. Alle diese Verbindungen sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwierig kristallisirbar.

Das mit Salzsäure schwach übersättigte Nicotin giebt, in nicht zu concentrirter Lösung mit Platinchlorid vermischt, keinen Niederschlag; wenn diese Mischung aber sich selbst überlassen wird, so bilden sich nach einigen Stunden darin rothgelbe, schwerlösliche, sehr regelmäßige glänzende Nadeln einer dem Platinsalmiak entsprechenden Doppelverbindung, welche nach der Untersuchung von *Ortigosa* nach der Formel $C_{10}H_{16}N_2, Cl_2H_2 + PtCl_4$ zusammengesetzt ist. War das Nicotin ammoniakhaltig, so entsteht unter diesen Umständen sogleich Platinsalmiak; filtrirt man in diesem Fall die Flüssigkeit rasch von dem Niederschlag ab und läßt sie ruhig stehen, so erhält man nach einiger Zeit das Nicotin-Platinsalz.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Nicotin in seiner wässerigen Lösung einen weissen, schwach kristallinischen Niederschlag; nach *Ortigosa* ist er nach der Formel $C_{10}H_{16}N_2, Cl_2Hg$ zusammengesetzt.

Durch Digestion des öartigen Nicotins mit Kalihydrat bilden sich zwei Schichten, von denen die obere eine reichliche Menge Kali gelöst enthält; wird sie der Destillation unterworfen, so geht ein öartiger Körper von angenehmem Geruch über, der, mit Salzsäure und Platinchlorid gemischt, keine Kristalle von Nicotinplatinsalz liefert. Bei gelindem Abdampfen liefert diese Mischung eine reichliche Kristallisation von gelblichen durchsichtigen Blättern, welche in Wasser leicht löslich sind und darin von Nicotin-Platinchlorid wesentlich abweichen.

Coniin (Coniinum).

Synonyme: Schierlingsstoff, Cicutin.

Das Coniin beobachtete zuerst *Gieseke* 1826. Es gelang ihm aber nicht, dasselbe rein abzuscheiden. *Geiger* stellte es 1831 zuerst rein dar. — Findet sich in allen Theilen des *Schierlings* (*Conium maculatum*).

§. 215. Man erhält das Coniin am reichlichsten aus den Früchten (sogenannten Samen) des Schierlings, indem diese zerquetscht, mit dem 4—6fachen Gewicht Wasser in einen Destillirapparat gegeben, $\frac{1}{4}$ der angewendeten Menge Früchte Aetzkalilauge oder ein Gemenge von $\frac{1}{6}$ Pottasche und $\frac{1}{2}$ Kalkhydrat zugesetzt, und nach gehörigem Umrühren so lange destillirt wird, als noch ein stark riechendes alkalisches Wasser übergeht; dieses sättigt man mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft in gelinder Wärme bis zur Syrupdicke, behandelt den Rückstand wiederholt mit Aether-Weingeist, aus 1 Theil Aether und 2 Theilen 90procentigem Alkohol bestehend, so lange dieser noch etwas aufnimmt, zieht den Aetherweingeist ab und erhitzt den Rückstand mit Zusatz von etwas Wasser so lange in einer offenen Schale über dem Wasserbad gelinde, als noch Alkoholdämpfe entweichen. Dann versetzt man die Flüssigkeit in einer Retorte mit etwa der Hälfte Aetzkalilauge, so dass sie stark alkalisch reagirt, und destillirt etwas rasch im salzsauren Kalkbade in eine kaltgehaltene Vorlage bis zur Trockne. Das Coniin trennt man von der wässrigen Flüssigkeit, gießt diese in die Retorte zurück und wiederholt die Operation etwa mit neuem Zusatz von etwas Aetzkali, so lange noch ölartiges Coniin übergeht. Auf ähnliche Art verfährt man mit *kurz vor dem Blühen gesammeltem, schon in Stengel geschossenen, frischem Schierlingkraut*. Zum medicinischen Gebrauch ist das so erhaltene Coniin hinreichend rein. Um es völlig zu reinigen, bringt man es mit zerkleinertem Chlorcalcium in Berührung, so lange als dieses noch Wasser anzieht, gießt es davon ab, und destillirt es in trockenem Apparaten bei etwas raschem Feuer, unter Luftausschluss, in eine kaltgehaltene Vorlage. Den etwaigen Ammoniakgehalt entfernt man, indem man es in einer Schale unter eine Luftpumpe neben Vitriolöl stellt und auspumpt, es wallt auf und Ammoniak entweicht in großen Blasen, so wie das Blasenbilden aufhört, entfernt man es und verwahrt es in hermetisch verschlossenen Gefäßen, am besten in zugeblasenen Glasröhren.

Nur frisches Schierlingkraut enthält das Coniin im unveränderten Zustande, beim Trocknen desselben verliert es seine giftigen Eigenschaften, dasselbe geschieht bei Darstellung des Extractes, wenn der Saft oder die Abkochung bei einer hohen Temperatur abgedampft werden. Der weingeistige Auszug der Samen enthält das Coniin in reichlicher Menge.

§. 216. Die *Eigenschaften* des Coniins sind: Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur tropfbare, farblosdurchsichtige, ölähnliche Flüssigkeit (ob es in starker Kälte erstarrt, ist bis jetzt

nicht untersucht), leichter als Wasser; das spec. Gewicht ist 0,89. Es riecht höchst durchdringend widerlich stechend, zum Theil dem Schierling ähnlich, doch auch abweichend, in der Nähe den Kopf sehr einnehmend und zu Thränen reizend, entfernt in geringer Menge mäuseähnlich; schmeckt höchst scharf widerlich, tabakähnlich; wirkt höchst energisch giftig, schon in sehr geringen Dosen ($\frac{1}{8}$ — 1 Gran) Starrkrampf erregend und leicht schnell tödtend! Die Wirkung ist jedoch bald vorübergehend, und wo nicht der Tod erfolgt, erholen sich die Thiere schnell wieder vollständig. Bewirkt, äußerlich in's Auge gebracht, keine Erweiterung der Pupille. Es reagirt im wasserhaltenden Zustande stark und bleibend alkalisch; das wasserleere reagirt nicht alkalisch; Zusatz von wenig Wasser bewirkt zugleich alkalische Reaction. Ist flüchtig, auf Papier gebracht macht es einen durchscheinenden Oelfleck, der bei gelindem Erwärmen vollständig verschwindet (bei sehr langsamem Verdunsten entsteht Bräunung); in verschlossenen Gefäßen destillirt es bei Luftausschluss vollständig ohne Zerlegung über; sein Siedepunkt liegt bei 170° C.; in Verbindung mit Wasser destillirt es viel leichter über. — Das Coniin erleidet leicht, mitunter sehr merkwürdige, Veränderungen, wobei es zum Theil sehr schöne und mannigfaltige Färbungen annimmt! Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft schnell braun und verwandelt sich nach und nach in eine dunkelbraune harzähnliche Masse (s. u.). Doch geht die vollständige Zerlegung nur sehr langsam vor sich. Bei der Destillation desselben für sich oder mit Wasser in luftvollen Gefäßen bräunt es sich ebenfalls und ein Theil wird zerlegt, jedoch um so weniger, je reiner es ist und je rascher und gleichförmiger die Destillation betrieben wird. Hiebei entwickelt sich immer Ammoniak. Unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es mit heller rufsender Flamme wie ein ätherisches Oel. Concentrirte Salpetersäure färbt Coniin schön blutroth, bei größerm Zusatz kommt die Mischung zum Kochen, es entwickelt sich salpetrige Säure, die Flüssigkeit färbt sich orange. Iod bildet mit Coniin so gleich dicke weisse Nebel, die Mischung erwärmt sich, wird blutroth, bei hinreichend Iod dunkelolivengrün und metallisch schimmernd, bei durchfallendem Licht schwarzroth, dick, extractartig, von widerlichem Geruch nach Iod und Coniin, Wasser nimmt nur einen Theil der Verbindung als farblose Flüssigkeit auf. Chlorgas bewirkt ebenfalls weisse Nebel, die Verbindung erhitzt sich, wird dunkelgrün, später braun, dick, extractartig, und verbreitet einen eigenthümlichen geistigen Geruch, in der Nähe auch den von Chlor, Wasser bildet damit eine trübweissliche, später braun werdende Lösung, Aetzkali entwickelt Coniingeruch unter Ablagerung einer braunen harzähnlichen bitteren Masse. Trockenens salzsaures Gas färbt Coniin zuerst purpurroth, zuletzt tief indigblau. Vitriolöl bildet damit unter Erhitzung eine purpurrothe Verbindung, die später ins Olivengrüne geht. — In Wasser ist Coniin schwierig löslich und zwar löslicher in der Kälte wie in der Wärme; 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 100 Theile Wasser, die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Sie schmeckt scharf und reagirt stark alkalisch. Unter Luftzutritt bräunt sich die wässerige Lösung und trübt sich nach und nach unter Ablagerung einer braunen harzähnlichen Masse. Coniin selbst löst ebenfalls Wasser und zwar bei niedriger Temperatur weit mehr als in der Wärme. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es $\frac{1}{4}$ Wasser auf. Die Lösung trübt sich

schon bei der Wärme der Hand; durch Erkalten bis auf etwa -6° C. nimmt es mehr als sein gleiches Gewicht Wasser auf; die völlig klare Verbindung löst beim Erwärmen den größten Theil Wasser fahren! Iodtinktur bewirkt unter heftiger Reaction und scheinbarem Kochen, jedoch ohne Wärmeentwicklung, safrangelbe, schnell vorübergehende Trübung, die Flüssigkeit wird dann fast wasserhell, Gallustinktur trübt sie ebenfalls und es lagern sich später graue Flocken ab. — Mit Weingeist ist Coniin in jedem Verhältniß mischbar, die Verbindung ist weit löslicher in Wasser als reines Coniin, und ein Gemische von 1 Coniin und 4 Weingeist trübt sich nicht mit Wasser. Auch in Aether ist es leichtlöslich, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 6 Theile; eben so ist es in ätherischen und fetten Oelen leichtlöslich. In wässerigen Alkalien ist es weniger löslich als in Wasser und diese bewirken keine weitere Veränderung als Wasser selbst unter Luftzutritt.

§. 217. Säuren neutralisirt Coniin vollständig. Die *Coniinsalze* erhält man durch unmittelbares Saturiren des Coniins mit verdünnten Säuren und Verdampfen der Lösung unter der Luftpumpe. Sie sind, so weit sie untersucht sind, nur schwierig, unter Luftausschluss, zum Theil kristallisirbar; im wasserleeren Zustande geruchlos, im wasserhaltenden verbreiten sie zum Theil schwachen Coniingeruch und schmecken höchst scharf widerlich, wirken giftig, doch nicht so energisch als reines Coniin (daher verdünnte Säuren, schnell angewendet, wohl als Gegenmittel gegen Vergiftung durch Coniin angewendet werden können). Alle sind sehr leicht löslich in Wasser, zerfließen zum Theil schnell an der Luft, ebenfalls leicht löslich in Alkohol und in der Regel auch in Aetherweingeist, aber unlöslich in reinem Aether. Die wässerige Lösung wird durch Iodtinktur (wie die wässerige Lösung des Coniins, s. o.) stark, aber schnell vorübergehend, safrangelb getrübt, durch Gallustinktur wird die Lösung flockig gefällt. Fixe Alkalien entwickeln aus den Coniinsalzen den durchdringenden betäubenden Coniingeruch. Durch Hitze werden sie zerstört. Die wässerige Lösung erleidet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt eine Veränderung, sie wird anfangs roth, dann violett, endlich dunkelgrün oder tief blau, Alkalien machen die Farben verschwinden, und entwickeln Coniingeruch. Beim Erwärmen und Verdampfen der wässerigen Lösungen unter Luftzutritt verdunkeln sie sich bald; es scheiden sich braune Flocken aus, gleichzeitig bildet sich ein Ammoniaksalz, und beim Zerlegen der Verbindung mittelst Alkalien scheidet sich neben Coniin und Ammoniak eine dunkelbraune, *bittere, geruchlose*, harzähnliche Masse aus (s. o.), die *keine giftige Eigenschaften* hat. (Dieselbe Substanz bildet sich auch beim Aussetzen des Coniins oder seiner wässerigen und geistigen Lösungen an die Luft; s. o.). Diese Substanz ist anfangs zähe, klebend, und trocknet nur langsam zu einer

festen Masse mit Firnisglanz aus. Sie ist schwerer als Wasser, nicht flüchtig; durch Hitze wird sie zerstört, wobei sich ammoniakhaltige Dämpfe entwickeln. In Wasser ist sie sehr wenig löslich, doch wird dieses beim Erhitzen damit gelblich, die Substanz selbst wird halbflüssig und schwimmt theils auf dem Wasser; die wässrige Lösung schmeckt bitter und reagirt schwach alkalisch. In Weingeist und Aetherweingeist ist sie leicht löslich, die Lösungen schmecken sehr bitter und reagiren alkalisch; reiner Aether greift sie sehr wenig an. In verdünnten wässrigen Säuren ist die Substanz leicht auflöslich; die dunkelbraunen Auflösungen schmecken auch sehr bitter, Alkalien schlagen sie unverändert daraus nieder. Salpetersäure wirkt aber verändernd darauf ein, es scheiden sich aus der verdünnten Lösung harzähnliche Flocken aus. In wässrigen Alkalien ist die Substanz unlöslich und sie wirken selbst beim anhaltenden Erhitzen nicht verändernd darauf. In dem Maafse als sich diese Substanz nebst Ammoniak bildet, verschwindet das Coniin. — Man kennt bis jetzt

Salpetersaures Coniin, unter Luftzutritt in gelinder Wärme verdampft, bildet eine bräunliche extractartige Masse, mit kristallinischen Körnchen und Nadeln untermengt; sehr leicht löslich in Wasser.

Salzsaures Coniin, unter der Luftpumpe durch langsames Zusammentreten wässriger salzsaurer Dämpfe mit Coniin erhalten, bildet grofse zusammenhängende, farblosdurchsichtige Blätter, die an der Luft sehr schnell zerfließen. Beim Verdampfen der Flüssigkeit an der Luft wird diese erst purpurroth, dann tief indigblau, und man erhält zuletzt braune blätterige Kristalle. (J. L.)

Weinsteinsaures Coniin trübte sich beim freiwilligen Verdampfen an der Luft, wurde grün, dann braun, und zeigte Spuren von körniger Kristallisation. In Wasser löste sich das Salz mit Trübung und Ablagerung brauner Flocken.

Essigsäures Coniin trocknete unter ähnlichen Verhältnissen zu einer braunen, firnisartigen Masse aus, die sich ebenfalls unter Trübung in Wasser löste.

Bis jetzt ist von Coniin nichts officinell. Es verdient jedoch als Arzneimittel eingeführt zu werden, da es bestimmt den wirksamen Bestandtheil des Schierlings ausmacht, und dieser, so wie alle bisherigen Präparate desselben, wegen der leichten Zerlegbarkeit des Coniins sehr unsichere Mittel sind. (Vergl. über Coniin Magaz. für Pharmac. Bd. 35. S. 72 u. 259; ferner Bd. 36. S. 159.)

b) Aus dem Senföl entstehende Basen.

Sinammin, Sinapolin und Thiosinammin. Formel und Zusammensetzung s. S. 562.

Aus dem Senföl geht eine Reihe basischer Körper hervor, deren schon bei Gelegenheit des Senföls gedacht worden ist und deren Verhalten hier vervollständigt werden soll. Neuere Versuche haben nemlich gezeigt, dafs das Senfölammoniak ebenfalls den Charakter einer Basis besitzt. *Varrentrapp* und *Will* nenne es deshalb *Thiosinammin* und den durch Entschwefelung daraus entstehenden Körper *Sinammin*.

Das *Thiosinammin* (Senfölammoniak) erhält man leicht, wenn Senföl mit dem 3—4fachen Volum concentrirten wässrigen Ammoniaks zusam-

mengestellt werden; schneller erhält man Kristalle, wenn man in die Flüssigkeit noch Ammoniakgas bis zur Sättigung einleitet. Nach einiger Zeit erstarrt fast die ganze Flüssigkeit zu einer kristallinen Masse, die man durch Umkristallisiren leicht farblos erhält.

Das Thiosinammin ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, auch in Aether und Weingeist; es ist geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt bei 70°, verliert bei 100° nichts an Gewicht, zersetzt sich aber bei 200° in freies Ammoniak und einen neuen basischen Körper, welcher harzartig, spröde, kaum in Wasser, etwas leichter in Salzsäure löslich ist; die salzsaure Auflösung wird, wie die des Thiosinamins, durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt. Das Thiosinammin verbindet sich mit salzsaurem Gas; es bildet jedoch mit Säuren keine kristallisirbaren Salze. Die Platinverbindung hat die Formel $C_8 H_{16} N_4 S_2 + Cl_2 H_2 + Pt Cl_4$; der durch Quecksilberchlorid entstehende Niederschlag ist $C_4 H_8 N_2 S + Cl_4 Hg_2$. (*Varrentrapp und Will.*) Siehe auch Seite 460.

Das von *Robiquet* und *Bussy* zuerst beobachtete *Sinammin* erhält man am besten durch Entschwefelung des Thiosinamins mittelst Bleioxidhydrat. Man mischt Thiosinammin (Senfölammoniak) mit einem Brei von frischgefälltem, gut ausgewaschenem Bleioxidhydrat und erwärmt im Wasserbade so lange, bis eine abfiltrirte Probe mit Kali und neuem Bleioxidhydrat sich nicht mehr schwärzt. Man zieht nun die Masse mit Wasser, zuletzt mit Alkohol wiederholt aus und verdampft in gelinder Wärme, wo ein farbloser Syrup zurückbleibt, in dem aber nach 6—8 Wochen schöne, durchsichtige Kristalle von Sinammin entstehen. Diese Kristalle verwittern beim Stehen über Schwefelsäure, sie schmelzen beim Erwärmen und verlieren bei 100° ihren Wassergehalt. Das geschmolzene Sinammin erstarrt nur sehr langsam wieder.

Das Sinammin ist eine starke Basis, es zersetzt Ammoniaksalze, fällt Eisenoxid-, Kupferoxid- und Bleioxidsalze; die wässrige Auflösung reagirt stark alkalisch. Es verbindet sich mit salzsaurem Gas, bildet jedoch keine kristallisirbaren Salze. Platin- und Quecksilberchlorid werden davon gefällt, ebenso salpetersaures Silberoxid. — Erhitzt man Sinammin auf 160—200°, so entweicht nur Ammoniak, der Rückstand färbt sich kaum gelblich; er erstarrt beim Erkalten zu einer harzartigen, in Wasser kaum, in Salzsäure leichter löslichen Masse, welche, obwohl noch basisch in ihren Eigenschaften, von dem Sinammin gänzlich verschieden ist. Die salzsaure Auflösung dieses Körpers wird durch Ammoniak milchig getrübt; der ausgeschiedene Körper setzt sich harzartig an den Boden der Gefäße an; Platinchlorid und Quecksilberchlorid gehen Verbindungen damit ein. Der von *Simon* bei der Bereitung des Sinamins beobachtete zweite Körper ist nichts anderes als ein basisches Bleioxidsalz gewesen.

Die Entstehung des Sinamins aus dem Thiosinammin erklärt sich leicht aus ihrer Zusammensetzung. Sie beruht einfach auf dem Austreten des ganzen Schwefelgehalts des letzteren in der Form von Schwefelwasserstoff. $C_8 H_{16} N_4 S_2 + 2PbO = C_8 H_{12} N_4 + 2PbS + 2H_2O$. (*Varrentrapp und Will.*) Es ist noch unentschieden, ob das Sinammin die Formel $C_8 H_{12} N_4$ oder $C_4 H_6 N_2$ hat.

Das von *Simon* entdeckte *Sinapolin* entsteht durch Entschwefelung des Senföls mittelst eines Alkali's oder Bleioxidhydrat. Man erhält es sehr leicht, indem man Senföl mit frischgefälltem Bleioxidhydrat digerirt, bis aller Schwefel entzogen ist; oder man erhitzt Senföl mit einem Ueberschuss an Barytwasser, bis aller Geruch verschwunden ist. In beiden Fällen wird die Masse über dem Wasserbade eingetrocknet und mit Alkohol oder Wasser heiss ausgezogen, wo nach dem Erkalten des Filtrats das Sinapolin herauskristallisirt. Der Rückstand von der Bereitung mit Bleioxidhydrat enthält Schwefelblei und kohlen-saures Bleioxid, der von der Bereitung mit Baryt enthält Schwefelbarium und kohlen-sauren Baryt. Löst man Senföl in starkem Barytwasser auf und erhitzt beim Abschluss

der Luft zum Sieden, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt, während Schwefelbarium und Sinapolin gelöst bleiben. — Das Sinapolin kristallisirt aus Wasser in fettig anzufühlenden, glänzenden, in der Siedhitze des Wassers schmelzenden Blättchen. Das geschmolzene Sinapolin erstarrt augenblicklich wieder zu einer schön kristallinischen Masse. Es ist in kalter Kalilauge nicht auflöslich, beim Kochen damit schmilzt es, ohne Ammoniakentwicklung, zu ölartigen Tropfen, die sich bei Zusatz von mehr Wasser auflösen, aber schon vor dem völligen Erkalten wieder abscheiden und kristallinisch erstarren. Es ist leicht löslich in Schwefelsäure und Essigsäure und wird durch Ammoniak daraus wieder abgeschieden. Die heifs gesättigte wässrige Auflösung des Sinapolins reagirt alkalisch. Es verliert bei 100° nichts an Gewicht, in höherer Temperatur wird es partiell zersetzt, indem ein Theil sich verflüchtigt. In trockenem salzsaurem Gas schmilzt das Sinapolin unter beträchtlicher Erhitzung und ohne Abscheidung von Wasser. Die Verbindung stöfst an feuchter Luft salzsaure Dämpfe aus und wird durch Wasser unter Abscheidung von Sinapolin zersetzt; sie bildet mit Platin- und Quecksilberchlorid Niederschläge. Bei der Bildung des Sinapolins tritt aus dem Senföl der ganze Schwefelgehalt in der Form von Schwefelkohlenstoff aus, während dafür die Bestandtheile des Wassers in die Basis eintreten. 2 At. Senföl und 2 At. Wasser bilden 1 At. Sinapolin unter Austretung der Elemente von 2 At. Schwefelkohlenstoff: $C_{16}H_{20}N_4S_8 + 2H_2O = C_{14}H_{24}N_4O_2 + 2CS_2$. Der Schwefelkohlenstoff bildet mit dem Bleioxid oder Baryt ein Schwefelmetall und ein kohlensaures Salz. (*Varrentrapp und Will.*)

c) In den Chinarinden vorkommende Pflanzenbasen.

Chinin (Chinium).

Synonyme: Kinin, Quinin, Chinastoff, Chinaharz.

Das Chinin wurde 1820 von *Pelletier* und *Caventou* fast gleichzeitig mit dem Cinchonin entdeckt. — Es findet sich in allen ächten Chinasorten, vorzüglich reichlich aber in der Königschina (*China regia vera seu Catisaya*).

§. 218. Man erhält das Chinin auf verschiedene Weise aus der Königschina durch Ausziehen derselben mit säure- (Salz-, Schwefel-Säure-) haltendem Wasser, Fällen des Auszugs mit einem Alkali, Behandeln des Niederschlags mit Alkohol und Entfernen des Weingeistes vom klaren Auszug durch Destillation. — Man digerire gepulverte Königschina mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Wasser, welches mit etwa $\frac{1}{50}$ Schwefelsäure (oder Salzsäure) angesäuert wurde, 24—48 Stunden unter fleiszigem Umrühren, bei etwa 60—70° R. (gut ist es auch, die China mit nur so viel, mit der gehörigen Menge Säure angesäuertem, Wasser zu imprägniren, das ein stark feuchtes klümpertes Pulver daraus wird, sie so einige Zeit liegen lassen, das Gemenge öfter durchzuarbeiten und dann erst mit der gehörigen Menge Wasser zu digeriren), kolire dann und presse den Rückstand *scharf* aus, feuchte ihn nochmals mit wenig warmem Wasser an, und presse wieder. (Die ausgezogene China erschöpft man weiter mit schwach angesäuertem Wasser, bis sie geschmacklos ist, und benutzt die schwachen Auszüge bei einer neuen Arbeit. Oder concentrirt sie durch Verdampfen in sehr gelinder Wärme.) Den concentrirten Auszug setze man einige Tage in offenen Gefäßen unter öfterm Umrühren der Luft

aus, lasse das Trübende ablagern, filtrire, und versetze das Filtrat, so lange noch Trübung und flockiger Niederschlag entsteht, mit gepulvertem kristallisirtem kohlen-sauren Natron. Man prüfe öfter, ob auf neuen Zusatz von kohlen-saurem Natron Trübung entsteht, und höre nicht eher auf, zuzusetzen, bis die Flüssigkeit klar bleibt. Es wird hiezu ein bedeutender Ueberschufs erfordert. (Vergl. auch Morphiumbereitung S. 588.) Das kohlen-saure Natron gewinnt man wieder durch Verdampfen der Mutterlauge, Kristallisiren und Glühen des Salzes. Hierbei wird bei Anwendung von Schwefelsäure durch die gebildete Kohle von der anhängenden Lauge etwas Schwefelnatrium gebildet, was wohl der unmittelbaren Anwendung des kohlenhaltigen Salzes zu einer neuen Arbeit nichts schadet. Uebrigens kann man es auch mittelst kohlen-saurem Kali u. s. w. reinigen. Den Niederschlag reinige man von anhängender Lauge durch Pressen und Waschen mit wenig Wasser, trockne und zerreibe ihn und behandle ihn mit dem 5—6fachen Gewicht Alkohol von 80—90 Procent Gehalt, bei gewöhnlicher Temperatur, und erschöpfe das Ungelöste mit neuen Mengen Weingeist, bis dieser nichts mehr auszieht. Ist der Auszug gefärbt, was bei pünktlicher Arbeit und guter Königschina nur in geringem Grade der Fall seyn wird, so digerire man ihn mit etwas gereinigter Thierkohle oder Blutlaugenkohle, bis er farblos ist; ziehe dann den Weingeist bis auf $\frac{1}{4}$ oder weniger ab, und lasse erkalten. Kristallisirt etwas Cinchonin heraus, so gieße man die klare Lösung davon ab; ist auch Chinin als eine harzähnliche Masse niedergefallen, so nehme man dieses mit wässrigem Weingeist auf, versetze die sämtliche Lösung mit etwas Wasser und ziehe allen Weingeist ab. Beim Erkalten bleibt Chinin-Hydrat als eine gelbliche, harzähnliche, zähe Masse zurück. Um den letzten Antheil Cinchonin zu entfernen, behandelt man es wiederholt mit reinem Aether, so lange dieser etwas aufnimmt, und zieht den Aether vom klaren Auszug ab. Zum pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch ist diese letzte Reinigung unnöthig. Verlangt man es in Kristallen, so trockne man es in gelinder Wärme, über dem Wasserbad, bis es keinen Verlust mehr erleidet, löse es in absolutem Alkohol und überlasse die Lösung an trockener Luft der freiwilligen Verdunstung, oder verdampfe unter der Luftpumpe. Beim Verdampfen der vom Chinin getrennten dunkelbraunen Lauge sondert sich noch ein wenig sehr unreines Chinin aus, und aus der unkristallisirbaren Mutterlauge erhält man durch Behandeln des zur Trockne verdampften Rückstandes mit Alkohol wohl auch noch ein wenig sogenanntes *Chinoidin*. Man benutzt sie ferner zur Darstellung der Chinasäure, indem man diese an Kalk bindet und weiter nach S. 318 ff. reinigt. Gewöhnlich fällt man den sauren Chinaauszug mit Kalkhydrat (hiebei ist salzsäurehaltiges Wasser dem schwefelsäurehaltigen zum Ausziehen der China vorzuziehen), welches, mit Wasser zu dünnem Brei angerührt, unter beständigem Umrühren zugesetzt wird. Man muß ebenfalls einen Ueberschufs, etwa $\frac{1}{20}$ der angewendeten China, (Henry schlägt $\frac{1}{4}$ vor) zusetzen. Der kalkhaltige Niederschlag wird durch Pressen und Waschen gereinigt, mit Alkohol aus-

gezogen und mit dem geistigen Auszug weiter wie oben angegeben verfahren. Die Ausbeute ist hier meistens geringer, weil Chinin in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, welches nur schwierig zum Theil durch Saturiren derselben mit einer Säure, Concentriren durch Verdampfen, Fällen mit einem Alkali und Reinigen des Niederschlags auf die angeführte Weise erhalten werden kann. — *Hermann* befeuchtet 50 Theile feingepulverte Königschina mit 15 Theilen concentrirter Salzsäure, und läßt das Gemenge 4 Wochen an der Luft liegen, dann vertheilt er es in Glaskolben oder hölzernen Bottichen in 8 gleiche Theile und laugt mit Wasser in der Art ans, daß die von der ersten Portion abgegossene Flüssigkeit auf die 2te, diese auf die 3te und so fort auf die 8te gegossen wird. Diese Operation wird wiederholt, bis die Flüssigkeit in der 8ten Flasche 6 p. c. fester Theile am Areometer zeigt. Die spätern Auswaschungen werden besonders gesammelt, bis sie nicht mehr sauer reagiren, dann alle mit $\frac{1}{2}$ Theil in Wasser gelöstem salzsaurem Zinnoxidul versetzt, filtrirt und ausgelaugt, so lange die Flüssigkeit bitter schmeckt; hierauf mit kohlensaurem Kali gefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen. Die rückständige China wird wieder gemahlen, mit den zuerst erhaltenen stärkern Auszügen gewaschen und die Operation wie angezeigt noch 2- bis 3mal wiederholt; bei diesen letztern bedarf man aber nur halb so viel oder weniger Zinnsalz. (*Magazin für Pharmacie* Bd. 25. Hft. 3. S. 71.) — Vortheilhaft kann man auch zur Darstellung des Chinins (und Cinchonins) die gelbe China (*China flava dura et fibrosa*) anwenden. Man erschöpft diese mit schwefelsäurehaltigem (oder salzsäurehaltigem) Wasser wie angeführt, filtrirt, setzt kohlensaures Natron oder Kalkmilch zu, behandelt den gewaschenen Niederschlag mit kochendem Alkohol und verfährt wie oben angegeben wurde. Beim Abdestilliren des Weingeistes bis auf $\frac{1}{3}$ oder mehr, je nach seiner Stärke, und Erkaltenlassen kristallisirt hier immer ein großer Theil Cinchonin heraus. Liefert die Flüssigkeit beim fernern Verdampfen noch mehr Kristalle, so dampft man weiter ab, zuletzt fällt (etwas cinchoninhaltiges) Chinin als eine harzige Masse nieder, welche auf die angeführte Art gereinigt wird. Zur Trennung des Cinchonins von Chinin kann man auch den Niederschlag mit Schwefelsäure genau saturiren und kristallisiren lassen; anfangs schießt nur schwefelsaures Chinin an und die Mutterlauge enthält vorzüglich schwefelsaures Cinchonin. Beide Salze werden nun wie angeführt zerlegt und gereinigt. Bei diesen Arbeiten erhält man oft in der Mutterlauge viel sogenanntes Chinoidin, welches nach S. 585 weiter gereinigt wird. — Da die Chinarinden oft sehr ungleich an Alkaligehalt sind, so ist es zweckmäßig, sie vorher hierauf zu prüfen. Man verfährt am einfachsten nach der zuerst angegebenen Bereitungs-Methode; erschöpft etwa 1 Unze mit säurehaltendem Wasser, verdampft den Auszug bis auf etwa 4 Unzen, filtrirt, fällt mit überschüssigem kohlensauren Natron, zieht den Niederschlag vollständig mit Alkohol aus und verfährt weiter wie angezeigt; oder bindet das Chinin an Schwefelsäure, die aber *nicht* vorherrschen darf, und verdampft in *gelindeste* Wärme. Gute Königschina wird gegen 4—5 Procent, auch mehr Salz geben, gelbe China fast 2 Procent Chinin- und Cinchonin-Salz. Es versteht sich, daß man bei solchen Versuchen im Kleinen *sehr pünktlich* arbeiten muß, sonst erhält man ein falsches Resultat. (Vergl. über Prüfung der Chinarinden auch *Annalen der Pharmacie* Bd. 3. S. 12. und *Duflos in Schweigger-Seidel's Journal* Bd. 62. S. 310.) — *Berzelius* schlägt vor, den Chinaauszug mit Gallusaufguss zu fällen, den gewaschenen Niederschlag in Weingeist zu lösen, mit essigsäurem Bleioxid zu fällen, die durch Hydrothionsäure von Blei befreite Lösung mit einem Alkali nie-

derzuschlagen, und weiter wie angegeben zu verfahren. — Auf diese Art könnten vielleicht die meisten organischen Alkalien dargestellt werden.

Erklärung: Chinin ist in der China an Chinasäure (zum Theil auch an Chinaroth) gebunden, aber die Verbindung ist zum Theil leicht zerlegbar, beim Ausziehen mit Wasser bleibt leicht ein Theil basisch chinasaures Chinin (und die Verbindung desselben mit Farbstoff) zurück. Man setzt deshalb Säure zu, um ein lösliches Chininsalz zu erhalten. Alkalien zerlegen diese Verbindung und scheiden Chinin als in Wasser schwer löslich aus. Man setzt dafür überschüssiges kohlenensaures Natron zu, weil Chinin in dieser Flüssigkeit (fast) unlöslich ist, während viel färbende Substanz, welche die Lauge ganz dunkel macht, gelöst bleibt. Aehnlich wirkt der überschüssig zugesetzte Kalk oder Magnesia. Ein Theil Farbstoff (Chinaroth) fällt mit nieder. Beim Behandeln des trockenen Niederschlags mit Alkohol wird nur Chinin (und Cinchonin) ausgezogen, der Farbstoff bleibt fast ganz ungelöst zurück. Thierkohle schlägt den Rest nieder. Beim Abdestilliren des Weingeistes kristallisirt zuerst Cinchonin, wenn welches vorhanden, als schwerlöslich heraus, Chinin bleibt gelöst (s. u.). Die vollständige Trennung beider Alkalien durch Aether gründet sich auf die Löslichkeit des Chinins in demselben, während Cinchonin darin unlöslich ist. Schwefelsaures Chinin ist weit schwerer löslich als schwefelsaures Cinchonin; daher sich beide Salze durch Kristallisation zum Theil trennen lassen. Die übrige Scheidungsart ist wie bei den andern organischen Basen.

§. 219. Die *Eigenschaften* des Chinins sind: Es kristallisirt nach *Pelletier* aus seiner Lösung in fast *wasserfreiem* Weingeist beim freiwilligen Verdampfen, nach *J. L.* auch aus einer heissen etwas *ammoniakhaltigen wässerigen* Lösung, in sehr feinen seidenartig glänzenden Nadeln, büschelförmig; gewöhnlich ist es nicht kristallisirt, sondern bildet nur eine poröse, schmutzig-weiße Masse, die zerrieben ein weißes Pulver giebt. Alkalien schlagen es aus seinen sauren Auflösungen in weißen käsigen Flocken nieder. Diese Flocken, so wie das kristallisirte Chinin, sind ein *Hydrat*. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, Nichtleiter der Elektrizität, geruchlos, schmeckt sehr bitter, schmilzt leicht in der Hitze zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden harzähnlichen Masse erstarrt; läßt bei anhaltendem Erhitzen im Wasserbad sein Wasser fahren und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unverändert. (Im luftleeren Raume über Feuer geschmolzen, nimmt es beim langsamen Erkalten auch eine kristallinische Textur an.) Das lufttrockene Chinin verliert bei 120° $14,2$ p. c. = 3 At. Wasser. — In rascher Hitze wird es zerstört; entwickelt in trockener Destillation Ammoniak, und verbrennt, an der Luft entzündet, mit heller Flamme. — In Wasser ist Chinin schwer löslich; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es gegen 400, in der Kochhitze etwa 250 Theile. Die Lösung reagirt alkalisch, concentrirte Lösungen von Alkalien fallen daraus Chinin, Iodtinktur trübt sie braun, salpetersaures Quecksilberoxid und Silbersolution trüben sie weiß, Goldauflösung gelblichweiß und Platinauflösung gelblich, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt

sie schön grün, *Duflos*; Gallustinktur fällt sie stark weiß. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen Chinin in der Kälte ohne Färbung auf; beim Erhitzen färbt sich die schwefelsaure Mischung erst *roth*, dann schwarz. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, 1 Theil bedarf in der Kochhitze nur 2 Theile, beim Erkalten bleibt die Lösung klar, sie schmeckt sehr bitter und reagirt bedeutend alkalisch. Auch in Aether ist es ziemlich löslich; 1 Theil bedarf gegen 60 Theile bei gewöhnlicher Temperatur.

§. 220. Mit Säuren bildet das Chinin die *Chininsalze*. Diese sind neutral und sauer, meistens kristallisirbar, und etwas schwerer löslich in Wasser, als die Cinchoninsalze; in Weingeist sind sie leicht löslich, schmecken viel bitterer als die Cinchoninsalze. Die wässerigen Lösungen der Chininsalze verhalten sich gegen die oben genannten Reagentien wie die Lösung des Chinins. Im Sonnenlicht färben sich die Chininsalze zum Theil gelb und braun.

Salzsaures Chinin, basisches. Formel: $2\overset{+}{\text{Ch}}, \text{Cl}_2\text{H}_2, 3\text{aq}$. Durch Sättigen von Chinin und Salzsäure zu erhalten, wobei man jedoch sehr leicht eine harzartige Masse erhält. Nach *Winkler* stellt man es am besten dar, wenn man 480 Th. verwittertes schwefelsaures Chinin mit 139 Th. kristallisirtem Chlorbarium mischt, das Gemenge einige Zeit bei 40° mit Wasser digerirt, filtrirt und bei einer nicht über 40° gehenden Temperatur zur Kristallisation verdampft, wo das Salz beim Erkalten in weissen perlmutterglänzenden Nadeln anschießt. Es ist in Wasser etwas schwer löslich. Quecksilberchlorid fällt aus der Auflösung ein Doppelsalz, welches sich in weissen käsigen Flocken abscheidet und beim Erhitzen leicht schmilzt. Wird eine Lösung des salzsauren Chinins oder eines andern Chininsalzes mit Salzsäure und Platinchlorid vermischt, so fällt ein Doppelsalz nieder, welches nach dem Trocknen als pomeranzengelbes kristallinisches Pulver erscheint. Es bedarf 1500 Th. kalten, aber nur 120 Th. kochenden Wassers zu seiner Lösung. Alkohol nimmt nur $\frac{1}{3000}$ seines Gewichtes davon auf. Es besteht aus 45,77 Platinchlorid und 54,23 salzsaurem Chinin (*J. L.*). Vernachlässigt man den Zusatz von Salzsäure bei der Fällung, so erhält man ein Gemisch von zwei Niederschlägen, wovon der eine weiß, der andere gelb ist.

Das *neutrale salzsaure Chinin* erhält man durch Sättigen von Chinin mit trockenem salzsaurem Gas. Es enthält genau die doppelte Menge Salzsäure wie das aus den neutralen Lösungen kristallisirte.

Chlorsaures Chinin, auf ähnliche Art wie salzsaures zu erhalten, kristallisirt in büschelförmig-vereinten sehr zarten Prismen, die in Wasser und Weingeist löslich sind. In gelinder Wärme schmelzen sie, beim Erkalten erstarrt das Salz zu einer durchsichtigen firnifsartigen Masse; in stärkerer Hitze explodirt es.

Iodwasserstoffsäures Chinin, basisches. Feine, zu Warzen vereinigte Kristalle (*Pelletier*). Das neutrale Salz, $\overset{+}{\text{Ch}} + \text{I}_2\text{H}_2$, kristallisirt in zarten gelben Blättern, es verliert bei 100° 7,35 p. c. Wasser.

Iodsaures Chinin, welches man durch Sättigen des Chinins mit wässriger Iodsäure und Verdampfen erhält, kristallisirt in seidenartig glänzenden Nadeln, dem schwefelsauren Chinin (s. u.) ähnlich; ist ziemlich löslich in Wasser, die Lösung wird durch freie Iodsäure gefällt, indem

ein sehr schwer lösliches saures Salz sich bildet. Auch andere leicht lösliche Chininsalze werden durch überschüssige Iodsäure gefällt; *Serullas*. (Aehnlich verhalten sich die übrigen organischen Alkalien gegen Iodsäure; bis auf Morphin, welches sich ganz eigenthümlich verhält.) Beim Erhitzen oder durch den Schlag verpufft es. — Wird von *Serullas* als Arzneimittel vorgeschlagen.

Schwefelsaures Chinin, basisches. Formel: $2\text{Ch}, \text{SO}_3, \text{8aq.}$ ⁺
 Wird bei der Darstellung des Chinins durch Behandeln des Chinins mit Schwefelsäure erhalten. Man muß einen Ueberschuß von Schwefelsäure vermeiden, sonst entsteht leicht lösliches neutrales Salz. Ein Paar Tropfen Alkali der Lauge zugesetzt, bewirkt dann schnell Kristallisation. Da das basisch schwefelsaure Chinin ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser ist, so läßt es sich leicht rein darstellen. Man kann entweder die geistige Lösung des nach §. 218 erhaltenen Chinins, von der der Weingeist größtentheils durch Destillation getrennt wurde, geradezu mit Schwefelsäure neutralisiren und, wenn die Flüssigkeit gefärbt ist, etwas (ungefähr $\frac{1}{40}$ der angewendeten China) gereinigte Thierkohle zusetzen, oder das ausgeschiedene Chinin mit dem 30fachen Gewicht Wasser erhitzen, mit Schwefelsäure neutralisiren, gereinigte Thierkohle zusetzen und kochendheiß filtriren; beim Erkalten des Filtrats kristallisirt der grösste Theil schwefelsaures Chinin heraus; enthält die Flüssigkeit noch Weingeist, so entfernt man ihn durch freiwilliges Verdunsten. Das Salz reinigt man von der Mutterlauge durch vorsichtiges Abgießen, wäscht es wiederholt mit kaltem Wasser (was ohne bedeutenden Verlust geschehen kann), und trocknet es an freier Luft, aber im Schatten. Kürzer wird es durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, aber es hat dann nicht die schöne, lockere, zarte, krystallinische Beschaffenheit, sondern ein mehr pulveriges Ansehen, und muß nochmals kristallisirt werden. Es versteht sich, daß wenn die Lauge farblos ist oder durch Zinnsolution u. s. w. entfärbt wurde, der Zusatz von Kohle unnöthig ist. Auch kann aus guter Königschina, wenn der saure Auszug stark verdampft und dann filtrirt wurde, ehe er mit Alkalien behandelt wird, ohne Kohle ein Theil schwefelsaures Chinin durch Waschen mit Wasser blendendweiß erhalten werden. Sämmtliche Mutterlauge und Abwaschflüssigkeiten werden verdampft und auf schwefelsaures Chinin benutzt, indem man sie wiederholt, wie angeführt, reinigt oder sie bei einer neuen Arbeit zusetzt. — *Gilbert* behandelt die China anfangs mit sehr verdünntem wässerigen Ammoniak, entzieht ihr damit die färbenden Theile, Fett, Harz u. s. w., und erhält dann mit Schwefelsäure direct aus derselben ein reines weißes Salz. Eben so kann man mit Aetzkali oder Natronlauge verfahren, wie neuerlich *Cassola* vorschreibt. Derselbe kocht 2 Theile Königschina mit 8 Theilen Wasser, welches $\frac{1}{108}$ Aetzkali oder $\frac{1}{55}$ kohlen-saures Kali enthält, seibt durch, preßt und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser unter öfterm Pressen, bis die Flüssigkeit fast farblos erscheint; dann kocht er wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, scheidet die überschüssige Säure mit kohlen-saurem Kalk ab, zersetzt das Filtrat mit einfach kohlen-saurem Kali, löst den gewaschenen Niederschlag in Alkohol, mit Schwefelsäure vermischt u. s. w. Auch ohne Anwendung von Alkohol erhält man auf diese Art reines schwefelsaures Chinin; doch soll die mit kohlen-saurem Kali behandelte China nur einmal mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden (auf 2 Th. China 10 Th. Wasser und $\frac{1}{32}$ Schwefelsäure); das gefällte Chinin wird dann unmittelbar in verdünnter wässriger Schwefelsäure aufgelöst, der Ueberschuß an Säure mit kohlen-saurem Kalk entfernt, das Filtrat mit thierischer Kohle gekocht und heiß filtrirt. (Magazin für Pharmacie Bd. 25. Heft 3. S. 73.) Hiebei möchte jedoch ein Verlust an Chinin nicht zu vermeiden seyn. Die Anwendung von überschüssigem kohlen-sauren Natron zur Ausscheidung des Chinins ist wohl allen diesen, zum Theil unnöthig umständlichen, Methoden bei weitem vorzuziehen! — Ohne Anwendung von Alkohol läßt sich auch (jedoch nicht ohne Verlust) nach *Henry* und *Plisson*

schwefelsaures Chinin erhalten: Diese kochen Königschina mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzen dem Filtrat so lange frisch bereitetes, noch feuchtes Bleioxidhydrat zu, bis es neutral ist und nur wenig gefärbt erscheint; das klare Filtrat befreit man durch Schwefelsäure oder Hydrothionsäure von Blei, filtrirt, setzt Kalkmilch nur wenig im Ueberschuss zu, und neutralisirt den gewaschenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure. In den bleihaltigen Niederschlägen ist noch Chinin enthalten, das durch Ausziehen mit Alkohol u. s. w. zu erhalten ist. Die Mutterlauge enthält reinen chinasäuren Kalk und kann auf Chinasäure benutzt werden. (Magaz. für Pharmac. Bd. 19. S. 155. — Ueber *Winckler's* Vorschlag, die Chinaalkalien und deren Salze ohne Anwendung von Alkohol zu bereiten, siehe ebendasselbst S. 258.) — Die letzten Kristallisationen enthalten auch schwefelsaures Cinchonin, welches, als viel leichter in Wasser löslich, erst zuletzt kristallisirt, und die gefärbte unkrystallisirbare Mutterlauge enthält sogenanntes *Chinoidin* (S. 585). — Das basisch schwefelsaure Chinin bildet sehr feine, weiße, seidenglänzende, etwas biegsame Nadeln und zarte Blättchen, ist so leicht und locker wie Magnesia; schmeckt sehr bitter. Ist leicht schmelzbar; phosphorescirt bei 100° C. im Dunkeln durch Reiben. An trockener Luft verwittert es und verliert $\frac{3}{4}$ = 10,75 p. c. seines Kristallisationswassers. — Durch Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, erfordert nach *Baup* 740 Theile, leichter in heißem, von welchem es 30 Theile bedarf. In Weingeist ist es leichter löslich, es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 60 Theile von 0,85 spec. Gewicht, in der Hitze weit weniger. Wenig löslich in Aether. — Wird es mit mehr Säure versetzt, so bildet es *einfach schwefelsaures Chinin*, das meistens in kleinen Nadeln anschießt, die rectanguläre Säulen sind (*Geiger* erhielt es in langen, weißen, seidenglänzenden, dünnen Nadeln, feinem Asbest ähnlich). Dieses reagirt sauer, besteht aus 1 At. Chinin, 1 At. Schwefelsäure und 8 At. Wasser. Ist viel leichter in Wasser löslich, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur nur 11 Theile. In der Hitze schmilzt es in seinem Kristallwasser und verliert bei 100° 24,66 p. c. Wasser. Daher kristallisirt es schwierig und es muß bei Bereitung des *einfach* schwefelsauren Chinins ein Ueberschuss an Säure vermieden werden. — Concentrirte freie Schwefelsäure zerstört beide Salze leicht, färbt sie in der Hitze roth und verkohlt sie. (Selbst das Sonnenlicht bräunt reines schwefelsaures Chinin; *Leverköhn*.) Auch aus dem Grunde darf bei Bereitung des *einfach* schwefelsauren Chinins keine Säure vorherrschen. — Ueber Verfälschung dieses Salzes s. u. — Wird jetzt am meisten als Arzneimittel, in Pulverform mit Zucker u. s. w. verordnet.

Unterschwefelsaures Chinin erhält man durch wechselseitige Zersetzung von neutralem schwefelsauren Chinin mit unterschwefelsaurem Baryt. Es kristallisirt leicht und ist in Wasser schwerer löslich als das schwefelsaure Salz.

Phosphorsaures Chinin kristallisirt in farblosdurchsichtigen, perlmutterglänzenden Nadeln; ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Wird neuerlichst als Arzneimittel gegen Wechselfieber u. s. w. sehr angerühmt und selbst schwefelsaurem Chinin vorgezogen.

Blausaures Eisenoxidul-Chinin, *eisenblausaures Chinin*, durch Zerlegen des schwefelsauren Chinins mit blausaurem Eisenoxidul-Kali, Behandeln des unreinen Salzes mit lauem Alkohol und Verdampfen der geistigen

Lösung zu erhalten, — kristallisirt in verworrenen, grünlichgelben Nadeln von sehr bitterm, zugleich der Blausäure ähnlichen Geschmack. Ist leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser, welches es besonders in der Hitze zerlegt. — Wird in Italien als Arzneimittel gebraucht. (Vergl. Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 206.)

Kleesaures Chinin, basisches. Formel: $2\text{Ch}, \overset{+}{\text{O}}, \bar{\text{O}}, \text{aq}$ (Regnault). Bildet ein weißes, kristallinisches, schwerlösliches Pulver.

Weinsteinsaures Chinin ist dem kleesauren ähnlich, aber leichter löslich.

Citronensaures Chinin, durch Zerlegen des schwefelsauren Chinins mit saurem citronensauren Natron zu erhalten, — kristallisirt in Nadeln von bitterm Geschmack, ist schwerlöslich in Wasser. — Wird in Italien als Arzneimittel gebraucht. (Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 208.)

Chinasaures Chinin, welches nach Henry und Plisson aufser durch unmittelbares Sättigen des Chinins mit reiner Chinasäure auch unmittelbar aus einer vorzüglich Chinin haltenden China erhalten wird; indem man das wässerige Decoct zur Syrupsdicke verdampft, in dem 3fachen Gewicht kaltem Wasser löst, filtrirt, zur Hälfte verdampft und bis fast zur völligen Neutralisation mit kohlensaurem Kalk versetzt, dann vorsichtig bis zur Neutralität Bleioxidhydrat zusetzt, das Filtrat mit Hydrothionsäure vom Blei befreit, zur Syrupsdicke verdampft, mit Alkohol von 0,842 spec. Gewicht auszieht, den Weingeist vom Filtrat abzieht, und den Rückstand wiederholt mit Wasser und Weingeist behandelt, bis letzterer nichts mehr abscheidet, und das Salz zuletzt der freiwilligen Verdunstung überläßt. — Oder man zerlegt chinasauren Baryt mit schwefelsaurem Chinin, filtrirt und verdampft das Filtrat zur Syrupsdicke, wo nach einigen Tagen das Salz anschießt. Es kristallisirt schwierig in meistens warzenförmigen Krusten, zum Theil aus kleinen Nadeln bestehend; wird an der Luft trüb und zum Theil hornartig durchscheinend (im unreinen Zustande bildet es eine schmutzige gelblich grünliche Masse); ist leichtlöslich in Wasser, etwas schwerer löslich in starkem Weingeist; grünt Violensaft. Bei etwas vorwaltender Säure kristallisirt es leichter in Nadeln. — Wird als Arzneimittel vorgeschlagen.

Essigsäures Chinin kristallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heißem Wasser; verliert in der Wärme einen Theil Säure.

Gallussaures Chinin ist ein in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver, oder bildet durchsichtige Körner.

Die Prüfung auf die Reinheit des Chinins und der Chininsalze ergiebt sich aus den Eigenschaften. Sie müssen schön weiß seyn, sehr bitter schmecken, in der Hitze leicht schmelzen und unter Luftzutritt vollständig verbrennen. Die Kohle muß zwar langsam, aber bei anhaltendem Glühen vollständig verschwinden. Man hat das schwefelsaure Chinin bis jetzt mit Gyps, Kreide, Magnesia, Boraxsäure, Zucker, Mannastoff, Talgsäure und Cinchonin verfälscht angetroffen. Die vier ersten geben sich beim Erhitzen zu erkennen, sie bleiben beim Verbrennen zurück, oder die drei ersten durch Behandeln mit Weingeist. Enthalten sie Boraxsäure, so wird der nach dem Verbrennen bleibende Rückstand, in Alkohol gelöst, diesem angezündet, eine grüne Flamme ertheilen. Zucker und Mannastoff werden mit kaltem Wasser ausgezogen, und die Talgsäure giebt sich zu erkennen, wenn das verdächtige Chininsalz mit säurehaltendem Wasser behandelt wird, wo sie zurückbleibt. Stärkmehlgehalt würde sich durch die blaue Farbe mit Iodtinktur zu erkennen geben. Cinchoninhaltes Chinin giebt sich zum Theil durch das Ansehen zu erkennen; es ist nicht so locker; die Kristalle des Cinchonins sind meistens dicker und härter. Durch Behandeln mit schwachem Weingeist entzieht man das Chinin, und Cinchonin bleibt größtentheils ungelöst. Auch durch Zerlegen der Salze, wenn

es schwefelsaures Cinchonin wäre, mit einem Alkali und Behandeln des Niederschlags mit Aether scheidet man Cinchonin, welches unlöslich in Aether ist, von Chinin ab. Concentrirte Schwefelsäure darf keine Chininverbindung in der Kälte röthen, sonst enthielte sie Salicin. (Vergl. auch Magazin für Pharmacie Bd. 6. S. 78, Bd. 11. S. 36, Bd. 13. S. 71, Bd. 16. S. 60, Bd. 17. S. 72 u. 143, und vorzüglich *Schweinsberg*, Anleitung zur Prüfung des schwefelsauren Chinins, ebendas. Bd. 22. S. 137 ff.)

Cinchonin (Cinchonium).

Pelletier und *Caventou* erkannten 1820 den schon 1811 von *Gomes* ziemlich rein dargestellten, eigenthümlichen, kristallisirbaren Stoff der braunen China für ein organisches Alkali, und lehrten dessen Darstellung. — Das Cinchonin findet sich vorwaltend in der grauen und braunen China; ferner, nebst mehr Chinin, in der rothen und gelben China, und in geringer Menge in der Königschina.

§. 221. Das Cinchonin wird ganz auf gleiche Weise wie Chinin erhalten. Man wählt am zweckmässigsten kräftige *graue China (China Huanuco)*, auch die *rostfarbige China (China rubiginosa)* ist sehr reichhaltig an Cinchonin. Da Cinchonin schwerer löslich ist als Chinin, so muß man die ziemlich feingepulverte Rinde mit säurehaltendem Wasser wiederholt kochend erschöpfen. Den concentrirten Auszug versetzt man übrigens wieder mit überschüssigem kohlen-sauren Natron, so lange ein Niederschlag entsteht, oder versetzt ihn mit überschüssiger Kalkmilch und behandelt den durch Pressen und Waschen gereinigten Niederschlag mit starkem (90procentigem) Alkohol kochend, so lange dieser etwas aufnimmt, filtrirt heifs, wo beim Erkalten ein Theil Cinchonin herauskristallisirt, zieht etwa $\frac{2}{3}$ Weingeist ab und läßt erkalten, wo wieder ein Theil Cinchonin herauskristallisirt; versetzt den Rest der Flüssigkeit mit etwas Wasser, und destillirt wieder den grössten Theil Weingeist ab. Die Flüssigkeit enthält jetzt nur noch Chinin und sogenanntes Chinoidin. Sämmtliches herauskristallisirte Cinchonin löst man kochend in *starkem* (90procentigem) Alkohol, entfärbt die Lösung nöthigen Falls mit gereinigter Thierkohle, und filtrirt heifs. Beim Erkalten kristallisirt reines Cinchonin heraus, und durch Verdampfen erhält man den Rest. Die gefärbte Mutterlauge, so wie die Abwaschflüssigkeiten sättige man mit Schwefelsäure, entfärbe sie mit Thierkohle und concentrirte die Lösung, wo beim Erkalten etwas schwefelsaures Chinin anschießt; zerlege das Flüssige mit einem Alkali, nehme den gewaschenen Niederschlag in kochendem Alkohol auf und lasse erkalten, wo man noch etwas Cinchonin erhält. Aus der Mutterlauge erhält man wieder Chinoidin. Auch kann man das Chinin mittelst Aether von Cinchonin trennen. Dieser löst ersteres auf und läßt letzteres ungelöst. — Nach *Stratingh* soll die China, anstatt mit reiner Schwefelsäure und Wasser, mit einer Mischung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und Wasser in dem oben angeführten Verhältniß (nämlich zu 1 Theil China 5 Theile Wasser mit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure und $\frac{2}{500}$ Salzsäure vermischt) ausgekocht und mit Kalk gefällt werden; dadurch wird der mit Alkohol zu behandelnde Niederschlag vermindert, weil der salzsaure Kalk in der Flüssigkeit gelöst bleibt. —