universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1868

Kohlehydrate

urn:nbn:at:at-ubi:2-7906

Kohlehydrate.

Mit diesem Namen hat man seit längerer Zeit der empirischen Zusammensetzung nach eine Gruppe von Körpern bezeichnet, welche Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss wie das Wasser, also zu gleichen Aequivalenten enthalten; diese Körper haben die Formel: $C_mH_nO_n$; das sind die Bestandtheile von Kohlenstoff + Wasser, daher der Name.

Die hierher gehörenden Körper haben zum Theil die Formel: $C_{12}H_{10}O_{10}$, $C_{12}H_{11}O_{11}$, zum Theil $C_{12}H_{12}O_{12}$; wahrscheinlich ist aber das richtige Atomgewicht doppelt so hoch.

Die Constitution der sogenannten Kohlehydrate ist ganz unbekannt, so dass die Aufstellung von rationellen Formeln für diese Verbindungen und ihre Einreihung in ein System nicht möglich ist; manche dieser Verbindungen sind vielleicht als den Alkoholen analoge Körper anzusehen, da sie sich mit Säuren zu neutralen wie zu sauren Verbindungen verbinden können.

Manche Kohlehydrate finden sich im Pflanzenreiche in grösster Menge allgemein verbreitet, so dass sie gewissermaassen die Hauptmasse des Pflanzenkörpers bilden; sie treten hier häufig als organisirte Substanz auf. Einige derselben finden sich im Thierreich, wenn hier auch in den einzelnen Fällen meistens nicht in so grosser Menge auftretend. Verschiedene Kohlehydrate lassen sich mehr oder weniger leicht in gährungsfähigen Zucker überführen, unter bestimmten Umständen bilden sich auch mannigfache andere Fermentationsproducte, wie Buttersäure, Essigsäure u. s. w.

Diese Verbindungen haben im Pflanzenleben wichtige Functionen; die in den Pflanzen erzeugten Kohlehydrate bilden aber auch für die Ernährung der Thiere eine wichtige Körperclasse.

Die wichtigsten Gruppen der Kohlehydrate sind:

Cellulose, Tunicin.
Stärkmehl.
Dextrin, Glykogen, Lichenin, Inulin, Paramylum.
Gummi, Arabin, Cerasin, Bassorin, Pflanzenschleim.
Rohrzucker, Sacharose.
Milchzucker.
Glucose, Krümelzucker.
Sorbin, Inosit.

Cellulose [1]).

Pflanzenzellenstoff, Pflanzenfaser, Holzfaser, Lignin zum Theil. Cellulose bildet die Hauptmasse des Pflanzenkörpers und findet sich in allen Theilen der Pflanzen bald mehr bald weniger mit anderen Substanzen imprägnirt. Sie findet sich auch im Thierkörper, doch nicht so allgemein und so vorwaltend wie in der Pflanze, so im Skelet und der Hüllenmembran aller Gliederthiere, nach de Luca auch in den Seidenraupen und der Schlangenhaut.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. — Die reine Cellulose ist farblos, im feuchten Zustand durchscheinend, sie zeigt meistens die Structur des Pflanzengewebes, aus welchem sie dargestellt wurde; sie hat ein specifisches Gewicht von 1,25 bis 1,45, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, in flüchtigen und fetten Oelen, so wie in kalten verdünnten Säuren oder Alkalien; sie ist ausgezeichnet durch ihr Verhalten zu wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak [2]), worin sie, wie Schweitzer zuerst beobachtete, anfangs aufquillt und dann sich allmälig löst; Zusatz von Wasser, von Salzlösung oder von wässerigen Säuren scheidet die Cellulose aus dieser Lösung wieder ab mit unveränderter Zusammensetzung aber als eine nach dem Trocknen hornartige, oder wenn zuerst mit Weingeist abgewaschen, pulverige structurlose Substanz. Aus der Lösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak scheiden sich auf Zusatz von Kali, Natron, Baryt und Kalk blaue gallertartige Niederschläge ab; auf Zusatz von essigsaurem Blei scheidet sich eine Verbindung von Bleioxyd mit Cellulose ab; Zink fällt aus der Cuprammoniumlösung alles Kupfer und bildet eine farblose Lösung (Mulder). In Nickeloxydul-Ammoniak quillt Cellulose nicht auf.

Cellulose kommt ziemlich rein in den jüngeren Pflanzentheilen vor, dann besonders auch in der Baumwolle, in der zubereiteten Flachs- und Hanffaser, in den gereinigten Geweben (Baumwoll- und Leinzeug) und im ungeleimten Papier, besonders im schwedischen Filtrirpapier, endlich auch im Pericarpium der Früchte von Phytelephas (vegatabilisches Elfenbein, Paranüsse). Das Holz und die holzigen Theile der Pflanzen sind unreine Cellulose mit fremden Substanzen, die sich in den Zellen und Gefässen ablagerten, so wie mit Lösungen organischer oder unorganischer Verbindungen mehr oder weniger innig durchdrungen.

---

[1]) Payen, Compt. rend de l'acad. Bd. 18, S. 271; Bd. 48, S. 319, 326, 328, 358, 361, 772 et 893. — Frémy, Compt. rend de l'acad. Bd. 48, S. 202, 275, 325, 360, 667 et 862; Bd. 49, S. 561. — Schweitzer, Chem. Centralbl. 1858, S. 49; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, S. 109; Bd. 78, S. 370; Jahresber. 1857, S. 246; 1859, S. 541.

[2]) Nach Schweitzer soll man zur Darstellung dieses Reagens basisch-schwefelsaures Kupferoxyd in Ammoniak lösen; ein kräftigeres Lösungsmittel erhält man durch Sättigen von concentrirtem Ammoniak mit Kupferoxydhydrat (aus basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak durch Natronhydrat dargestellt).

Manche Pflanzensubstanzen, welche früher für eigenthümliche gehalten wurden, sehen wir jetzt als unreine Cellulose an, wie das Pollenin (aus den Pollen verschiedener Pflanzen so aus dem Lycopodium), das Medullin (aus dem Mark von Hollunder, Sonnenblumen u. s. w.), das Fungin (aus den Schwämmen), das Suberin oder die Korkcellulose aus der äusseren Rinde der Korkeiche.

Frémy hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Cellulose von Payen nicht überall die gleichen Eigenschaften zeigt; er glaubt, dass mehrere isomere Körper hier verwechselt sind, und unterscheidet daher die eigentliche Cellulose, ausgezeichnet durch ihre Löslichkeit in Cuprammoniumoxyd, von der Paracellulose, aus welcher die Utricular gewebe und die Markstrahlen bestehen; letztere löst sich in concentrirter siedender Kalilauge, aber nicht in Cuprammoniumoxyd; durch Einwirkung von Hitze, wie von Säuren und Basen wird aber die Paracellulose in dem genannten Reagens löslich. Die Gefässe der Pflanzen enthalten nach Frémy hauptsächlich Vasculose, welche in Kalilauge unlöslich ist, in Cuprammoniumoxyd und starken Säuren sich aber löst; die Holzfaser soll hauptsächlich aus Fibrose bestehen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure löst, in wässerigen Alkalien und Cuprammoniumoxyd unlöslich ist, durch Einwirkung verschiedener Agentien aber darin löslich wird.

Payen nimmt an, dass das angegebene verschiedene Verhalten der Cellulose bedingt ist durch die verschiedene Dichtigkeit und durch verschiedenen Gehalt an unorganischen Salzen. Er nimmt im Holz neben der Cellulose noch eine incrustirende Substanz oder Holzsubstanz an, welche wasserstoffreicher als Cellulose und kein Kohlehydrat ist, diese Substanz soll selbst ein Gemenge verschiedener Körper (Lignose, Lignon, Lignin, Lignireose) sein, deren Löslichkeitsverhältniss gegen Alkohol, Aether und Ammoniak verschieden ist. Das innige Gemenge der Cellulose mit Holzsubstanz wäre dann die gewöhnliche Holzfaser, wenn sie von fremden löslichen Substanzen, wie Harz, Farbstoff u. s. w., möglichst befreit ist.

Zur Darstellung reiner Cellulose wird am besten Baumwolle, Hanf- oder Leinfaser oder Papier mit verdünnter Salzsäure, Fluorwasserstoff, Chlorwasser, verdünnten Alkalien, mit Alkohol, Aether und Wasser nach einander ausgezogen. Oder man behandelt vegatabilisches Elfenbein mit wässerigem Ammoniak, Wasser, Weingeist, Aether, dann wieder mit Weingeist, Ammoniak, Eisessig und Wasser. Mulder behandelt die Spiralfasern von *Agave americana* oder das Mark von Hollunder oder von *Phytolacca decandra* mit Eisessig, Wasser, Weingeist und Aether. Durch aufeinander folgendes Behandeln von zerkleinertem Holz mit alkalischen Laugen, verdünnten Säuren, Chlorwasser, Alkohol und Aether erhält man nicht ganz reine Cellulose. Schulze glaubt die Cellulose aus dem Pflanzengewebe durch 14tägige Maceration mit einer Lösung von 3 Thln. chlorsaurem Kali in 20 Thln. Salpetersäure von 1,16 specif. Gewicht reiner zu erhalten; das Product ist aber chlorhaltig.

Die Cellulose ist im trocknen Zustande unveränderlich an der Luft; reine Cellulose verwest auch im feuchten Zustande nur langsam, leichter zersetzt sich die unreine Cellulose (Holz).

Wird Baumwollenzeug zwischen zwei heisse Ziegelsteine gebracht, so verwandelt es sich ohne Aenderung des Aussehens in eine brüchige wie Zunder entzündliche Masse, Fulminose von Blondeau genannt (s. S. 5).

Bei höherer Temperatur zersetzt sich die Cellulose ohne zu schmelzen; an der Luft hinreichend erhitzt verbrennt sie mit leuchtender Flamme (Holzgas); bei der trocknen Destillation bilden sich neben Kohle flüchtige gasförmige flüssige und feste Producte. Bei der trocknen Destillation von Holz, welches ja im Wesentlichen Cellulose ist, sind die gasförmigen Destillationsproducte: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, besonders Aethylen, Propylen und etwas Butylen, dann Sumpfgas und homologe Kohlenwasserstoffe, Acetylen, welchem sich Dämpfe von flüssigen Kohlenwasserstoffen beimischen, so von Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, weiter von Aldehyd, Aceton und Holzgeist (Reissig). Das wässerige Destillat enthält besonders Methylalkohol (Holzgeist) und Essigsäure (Holzessig), Lignon, Aceton, Brenzcatechin, Essigäther und essigsaures Ammoniak. Der Holztheer enthält neben Toluol und Xylol Kreosot und Phenol, Paraffin, Naphtalin, Pyren, Reten, Eupion, Kapnomor, Pittakal, Pikamar, Cedriret, Substanzen welche meistens sehr wenig bekannt und nur oberflächlich untersucht sind.

Längeres Kochen mit Wasser zersetzt die lockere Cellulose unter Bildung löslicher Producte. Eine ähnliche doch nur langsame Umsetzung erleidet dieselbe, wenn sie nicht eine zu dichte Structur besitzt, im Magen der Thiere. Chlorgas zersetzt bei Gegenwart von Wasser die Cellulose unter Entwickelung von Kohlensäure; ähnlich wirkt unterchlorigsaures Salz. Bei längerer Einwirkung bilden sich chlorhaltende Producte. Jod färbt die reine Cellulose nicht. Bei Einwirkung mässig verdünnter warmer oder concentrirter kalter Salzsäure zerfällt gewöhnliche Cellulose zu einem Pulver, unzweifelhaft, weil die schwächeren Theile sich lösen; bei längerer Einwirkung löst concentrirte Salzsäure die Cellulose auf; die structurlose aus den Lösungen in Kupferoxyd-Ammoniak abgeschiedene Cellulose löst sich auch in verdünnterer Säure. Wird die Lösung der Cellulose in Chlorwasserstoffsäure bald mit Wasser versetzt, so scheidet sich Cellulose wieder ab; nach ein- bis zweitägiger Einwirkung der Salzsäure oder nach fortgesetztem Kochen damit scheidet Wasser nichts mehr ab, und die Lösung zeigt dann das Verhalten von Krümelzucker.

Concentrirte Salpetersäure allein oder mit Schwefelsäure gemengt verwandelt die Cellulose in Nitrocellulose oder Pyroxylin (s. S. 7); beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure, wahrscheinlich auch Zuckersäure, aber keine Schleimsäure. Beim Erhitzen von Cellulose mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure.

Schwefelsäure wirkt je nach Concentration und Zeitdauer verschieden auf Cellulose ein. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ganz auf, indem

sich nach einander verschiedenartige Producte bilden; zunächst entsteht ein dem Stärkmehl ähnlicher Körper, Amyloid genannt, der im Wasser aufquillt ohne sich zu lösen, und durch Jod blau gefärbt wird; dann entsteht eine lösliche Modification der Cellulose (nach Béchamp), ein gummiartiger Körper (Holzdextrin, welches schwächer nach Rechts polarisirt als Stärkmehl-Dextrin), und eine gepaarte Säure, die Holzschwefelsäure, die nur wenig untersucht ist; sie bildet nur amorphe und lösliche Salze, auch das Barytsalz ist leicht löslich. Wird die Lösung der Cellulose in Schwefelsäure mit Wasser versetzt und gekocht, so entsteht eine nicht näher untersuchte Glucose.

Wird Papier nur einen Augenblick in Schwefelsäurehydrat gelegt, dann schnell mit Wasser unter Zusatz von etwas Alkali abgewaschen, so bleibt eine wenig veränderte Cellulose zurück, welche Blondeau[1]) als Fulminose bezeichnet; sie ist bei 100° getrocknet leicht zu pulvern, und zersetzt sich bei 140° C. augenblicklich in Wasser und eine poröse wie Zunder entzündliche Kohle; diese Masse verändert sich nicht leicht in concentrirter Schwefelsäure; durch concentrirte Salpetersäure geht sie schnell in Pyroxylin über.

In Schwefelsäurehydrat, welche mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt ist (100 Grm. Säurehydrat und 27 Grm. Wasser), verwandelt eingetauchtes Papier in 1 bis 2 Minuten sich in eine im Aeusseren der thierischen Blase ähnliche Masse, das sogenannte vegetabilische Pergament oder Pergamentpapier, Pergamentan; die Masse ist mehr oder weniger durchscheinend, und lässt sich im Wasser aufweichen wie Thierblase, ohne dabei wesentlich an Festigkeit zu verlieren. Man wendet dieses Pergamentpapier vielfach statt thierischer Blase zum Zubinden von Gläsern und dergl. an; es fault im feuchten Zustande nicht und wird nicht von Motten angegriffen; es dient besonders auch zu dialytischen Versuchen. Das Pergamentpapier besteht wesentlich aus den Fasern der unveränderten Cellulose, welche durch das gebildete im Wasser aufquellende und klebrige Gummi zusammengeklebt sind.

Verdünnte Schwefelsäure verwandelt die Cellulose beim Kochen allmälig in Glucose; die Umwandlung vollzieht sich rascher bei structurloser Cellulose oder bei Anwendung eines höheren Druckes.

Concentrirte Zinkchloridlösung wirkt ähnlich wie Schwefelsäurehydrat, Pergament bildend, welches auch durch Jod blau gefärbt wird; bei fortgesetzter Einwirkung entsteht modificirte Cellulose und Zucker. Zinkchloridlösung von 1,8 specif. Gewicht mit 6 Proc. Jodkalium und hinreichend Jod versetzt, dient als Reagens auf Cellulose bei mikroskopischen Untersuchungen.

Zinnchlorid färbt auf Geweben bei 120° bis 130°C. eingetrocknet diese schwarz.

In einer concentrirten Kali- oder Natronlauge (von 1,342 specif. Gewicht)

[1]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 68, S. 462.

schrumpft Baumwollengewebe stark zusammen, indem es zugleich Alkali aufnimmt; nach dem Auswaschen mit Weingeist hinterbleibt $KO.C_{24}H_{20}O_{20}$ oder $NaO . C_{24}H_{20}O_{20}$; durch längeres Auswaschen mit Wasser wird alles Alkali entzogen; die zurückbleibende Cellulose ist aber dichter und fester als vorher, und färbt sich schöner. Mercer[1]), der diese Erscheinung zuerst beobachtete, schlug daher vor, die zu färbenden Baumwollengewebe zuerst mit Alkali zu behandeln; Kletzinsky schlägt vor, sie mit einer Lösung von Thonerdehydrat in Natronlauge zu digeriren.

Beim Erhitzen von 1 Thl. Cellulose mit 1 Thl. Kalihydrat und etwas Wasser entweicht nach Péligot Wasserstoffgas und Holzgeist; mit dem fünffachen Gewicht von Kali und etwas Wasser erhitzt, bildet sich oxalsaures Kali (Gay-Lussac). Bei gleichzeitiger Anwendung von Kali- und Natronhydrat findet eine reichliche Bildung von Oxalsäure statt; man benutzt dieses Verfahren zur fabrikmässigen Gewinnung der Oxalsäure, indem man Sägemehl mit einem Gemenge von 2 Aeq. Natronhydrat und 1 Aeq. Kalihydrat und etwas Wasser schmilzt; in der geschmolzenen eingetrockneten Masse steigt der Gehalt an Oxalsäure bis zu 28 oder 30 Proc., welche beim Auflösen der Masse in wenig Wasser sich als oxalsaures Natron abscheidet. Die Schmelze enthält keine Essigsäure[2]).

Schwache Kalilauge verändert die Cellulose selbst beim Kochen nicht, in concentrirter Kalilauge schwillt sie auf und löst sich; Jod färbt die Masse dann violett. Wässerige Kalilauge von 1,5 specif. Gewicht löst Cellulose unter Bildung von Ulminsäure; beim Erhitzen der Masse auf 220° C. bilden sich Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. In einer concentrirten Lösung von basisch essigsaurem Blei quillt Cellulose auf, daher Bleiessig sich nicht durch Papier filtriren lässt. Die Cellulose nimmt hierbei Blei auf, nach längerer Einwirkung hatte sich $3\,PbO . C_{48}H_{40}O_{40}$ gebildet.

Benzoësäure und Stearinsäure, sowie Buttersäure gemengt mit Schwefelsäure bilden beim Erhitzen mit Cellulose Verbindungen, die den mit Glucose erhaltenen durchaus gleich sind.

Die Essigsäure-Verbindung[3]) bildet sich leichter beim Erhitzen der Cellulose mit Essigsäureanhydrid; es ist eine weisse amorphe Masse, unlöslich in Wasser und Alkohol; Alkalien zersetzen sie unter Abscheidung von Cellulose.

Cellulose zersetzt wässerige Lösungen von neutralen Alaunsalzen oder Eisenoxydsalzen für sich nicht; lösliche basische Salze werden in der Wärme leicht unter Abscheidung von unlöslichen Verbindungen zersetzt; sind die Basen an flüchtige Säuren wie Essigsäure gebunden, so gehen diese beim Erhitzen oder Eintrocknen fort, und es bleiben unlösliche basische Salze oder Hydrate der Basen mechanisch in den feinen Röhrchen der organisirten Cellulose zurück, so dass Wasser die Metalloxyde nicht fortführen kann (An-

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 121, S. 438; Bd. 122, S. 152 u. 318.
[2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 166. S. 364.
[3]) Schützenberger, Compt. rend. Bd. 61, S. 485; Jahresbericht 1865, S. 594.

wendung der Beizen). Die so in die Cellulose gebrachten Metalloxyde verbinden sich leicht mit Farbstoffen zu unlöslichen Verbindungen und bedingen so das Färben der Pflanzengewebe. Man hat gesucht, Pflanzengewebe, um sie schöner färben zu können, innig mit Leim zu verbinden, nachdem man sie vorher mit Gerbsäurelösung imprägnirt hat (Animalisiren der Gewebe).

Es dürfte überflüssig sein, die Anwendung der mehr oder weniger reinen Cellulose zu erwähnen, die Gewebe von Lein- Hanf- und Baumwollenfaser, das Papier, das Holz u. s. w. Es ist nicht selten von Wichtigkeit, in Geweben die Thierfaser (Wolle, Haare und Seide) von Pflanzenfaser zu unterscheiden; das geschieht leicht durch Erhitzen mit mässig concentrirter Kalilauge, wobei die Thierfaser sich löst; schwieriger ist die Unterscheidung der verschiedenen Pflanzenfasern z. B. der Leinen- und Baumwollenfaser von einander; am sichersten findet dieses durch das Mikroskop statt, indem hier die einzelnen Baumwollenfäserchen als breite Cylinder mit hohlem Canal, daher mehr bandförmig flach gedrückt und schraubenförmig gewunden erscheinen, während die Leinenfäserchen sich als gerade nicht gedrehte Röhrchen mit engem Canal und dickeren Wandungen darstellen. Auf chemischem Wege zeigt sich eine Verschiedenheit, wenn man das von aller Appretur sorgfältig gereinigte Gewebe $^1/_2$ bis 3 Minuten je nach der Dicke des Gewebes zur Hälfte in concentrirte Schwefelsäure bringt und darnach vorsichtig mit kaltem Wasser abwäscht; die Baumwollenfäden sind dann vollständig gelöst; die Leinenfäden sind dünner, aber durchscheinend geworden (Kindt[1]). Elsner färbt das Gewebe in Krapp- oder Cochenillelösung, trocknet die Probe zwischen Fliesspapier und legt sie dann auf eine filtrirte Chlorkalklösung, die Baumwollenfäden sind in einigen Secunden ganz entfärbt, die Leinenfäden zeigen farbige lineare Zeichnungen. Böttger erhitzt ein kleines Stückchen des Gewebes, welches auf drei Seiten ausgefasert ist, mit einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 1 Thl. Wasser zwei Minuten lang, und wäscht dann mit Wasser ab; die Baumwollenfaser bleibt unverändert, Leinenfaser färbt sich gelb. Oder er taucht die Probe des Gewebes in eine Lösung von 1 Thl. Fuchsin in 100 Thln. Alkohol, nimmt sie sogleich heraus, wäscht sie mit Wasser ab, und legt sie 1 bis 3 Minuten auf wässeriges Ammoniak; die Baumwollenfäden erscheinen dann farblos, die Leinenfäden aber noch rosenroth.

Nitrocellulose.

Pyroxyl, Pyroxylin, Schiessbaumwolle, Salpetersäure-Cellulose, Fulmin[2]). Pelouze bemerkte (1838) zuerst die Bildung einer explosiven Substanz durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Cellulose; er hielt sie für identisch mit Xyloidin (s. b. Stärkmehl);

[1]) Polyt. Notizb. 1864 Nr. I. Chem. Centralbl. 1865, S. 320.

[2]) Pelouze, Compt. rend. Bd. 7, S. 713; Bd. 23, S. 809, 838, 861, 892, 1020; Bd. 24, S. 2. — Schönbein, Poggend. Annalen Bd. 70, S. 320.

Schönbein lenkte 1846 die Aufmerksamkeit auf diesen von ihm Schiessbaumwolle genannten Körper, in welchem er ein Ersatzmittel des Schiesspulvers gefunden zu haben glaubte; alsbald wurden zahlreiche Beobachtungen über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung bekannt.

Die Zusammensetzung des Pyroxylins ist durchaus nicht festgestellt, es giebt wahrscheinlich Verbindungen von verschiedenem Gehalt an Salpetersäure, vielleicht Trinitrocellulose: $C_{24}H_{17}O_{17} \cdot 3NO_5$; Tetranitrocellulose: $C_{24}H_{16}O_{16} \cdot 4NO_5$; Pentanitrocellulose: $C_{24}H_{15}O_{15} \cdot 5NO_5$ und Hexanitrocellulose: $C_{24}H_{14}O_{14} \cdot 6NO_5$. Man hat es wohl meistens mit Gemengen dieser verschiedenen Nitrate zu thun. Betrachtet man die Cellulose als einen Alkohol, so hat man hier Salpetersäure-Aether. Man kann die Verbindung aber auch als nitrirte Cellulose ansehen: $C_{24}H_{20-n}(NO_4)_nO_{20}$; das chemische Verhalten spricht zum Theil für diese Ansicht; andere Umsetzungen lassen es als wahrscheinlicher ansehen, dass die Verbindung noch Salpetersäure enthält (s. unten).

Die Nitrocellulose bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose; am zweckmässigsten nimmt man die Cellulose in Form reiner fettfreier Baumwolle.

Den wesentlichen Eigenschaften nach kann man zwei Arten Pyroxylin unterscheiden: die leicht explosible unlösliche Schiessbaumwolle und die weniger explosible aber lösliche Collodiumwolle.

Zur Darstellung von explosibler Schiessbaumwolle wird reine trockne Baumwolle oder Papier in reines concentrirtes Salpetersäurehydrat oder besser in ein kaltes Gemenge von 1 Thl. Salpetersäure (von 1,45 bis 1,50 specif. Gewicht) mit 1 bis 3 Thl. Schwefelsäurehydrat gebracht, so dass die Baumwolle vollständig eingetaucht ist; man lässt die Säure 3 bis 10 Minuten einwirken, entfernt dann die überflüssige Säure durch Auspressen oder Ausschleudern, zuletzt durch längeres Auswaschen; endlich lässt man die Baumwolle in Wasser, welches etwas Alkali enthält, längere Zeit liegen, und wäscht sie dann mit Wasser vollständig aus. Nach v. Lenk[1]), der die Schiesswolle für Zwecke der Artillerie im Grossen darstellte, wird die lose gezwirnte Baumwolle, nachdem sie mit 1 Thl. Salpetersäure auf 3 Thle. Schwefelsäure behandelt und dann ausgedrückt ist, in einer neuen Säuremischung 48 Stunden gelassen, endlich ausgeschleudert, ausgewaschen, und dann in eine verdünnte Lösung von Natron-Wasserglas gebracht, worauf sie längere Zeit der Luft ausgesetzt wird, damit durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure ein unlösliches Silicat sich auf der Baumwolle abscheidet, und sie so vor Einwirkung der Atmosphärilien schützt; durch Auswaschen wird das Natronsalz entfernt.

Nach Redtenbacher und Schrötter ist das so dargestellte Pyroxylin: $C_{24}H_{14}O_{14} \cdot 6NO_5$; nach Pelouze und Maurey $= C_{24}H_{18}O_{18} \cdot 5NO_5$.

Die gewöhnliche Schiessbaumwolle hat äusserlich die Eigenschaften der

---

[1]) Compt. rend. Bd. 59, S. 363; Dingler's polyt. Journ. Bd. 174, S. 209 u. S. 221; Bd. 178, S. 145.

Baumwolle, sie ist meistens etwas gelblicher und fühlt sich etwas härter an, wird beim Reiben stark elektrisch und phosphorescirt im Dunkeln; die einzelnen Fäden zeigen sich unter dem Mikroskop im polarisirten Licht sehr wenig hell und kaum farbenspielend (Unterschied von Baumwolle). Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, Chloroform, Essigsäure, in verdünnten Säuren und Alkalien, auch in Cuprammoniumoxyd; sie löst sich in Essigsäure-Aethyläther und -Methyläther. Nach Mulder löst sie sich in Kupferoxyd-Ammoniak, die grüne Flüssigkeit wird durch Säuren nicht getrübt. Ammoniak löst das Pyroxylin mit gelber Farbe; beim Kochen wird die Lösung braun, es scheidet sich eine braune amorphe stickstoffhaltende Masse ab, während in der Lösung salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak bleibt.

Die Schiessbaumwolle explodirt auf dem Amboss unter dem Hammer sehr heftig, in gelinder Wärme oft schon bei schwachem Druck. Sie explodirt beim Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen, zuweilen schon weit unter 100° oder bei dieser Temperatur; gewöhnlich bei etwa 136° bis gegen 180° C., die Explosion erfolgt leicht bei Berührung mit glühenden Körpern. Bei dieser Zersetzung bilden sich: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickoxyd, salpetrige Säure, Cyan und Kohlenwasserstoffe; nach Hecker und Schmidt gab 1 Grm. Schiessbaumwolle 588 CC. Gas von 0° bei 760 Mm., nach Porret und Teschemacher 483° CC.[1]).

Unter gewissen nicht ermittelten Umständen erleidet die Schiessbaumwolle schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Selbstzersetzung; es entwickeln sich rothe Dämpfe, die Masse wird dann meistens weich und zerfliesst, und enthält danach Oxalsäure, vielleicht auch Pectinsäure. Zuweilen findet die Selbstzersetzung unter Entzündung mit Detonation statt (Explosion der Fabrik zu Bouchet in Frankreich, zu Dartford in England, zu Hirtenberg in Oesterreich, in Sachsen und an anderen Orten). Nach Pelouze und Maurey erfolgt die Selbstzersetzung der Schiessbaumwolle bald bei 55° bis 60° C., schneller bei 100° C., wobei unter Entwickelung von salpetriger Säure Rückstände von verschiedenen Beschaffenheiten bleiben.

Concentrirte Schwefelsäure löst Pyroxylin in der Kälte schwieriger als Cellulose; kochende Salzsäure löst sie unter Zersetzung. Beim Erwärmen löst sich Pyroxylin in Kali- oder Natronlauge unter Bildung von salpetersaurem Salz. Auch bei Einwirkung von heissem Wasserdampf bildet sich Salpetersäure, bei 100° entwickeln sich Dämpfe von Salpetersäure und salpetriger Säure, und es bleibt Dinitrocellulose. Eine alkoholische Lösung von Kali entzieht Salpetersäure, auf Zusatz von Wasser scheidet sich Trinitrocellulose ab, bei längerer Einwirkung wird Cellulose regenerirt. Auch Kaliumsulfuret in alkoholischer Lösung, so wie Eisenchlorür und essigsaures Eisenoxydul regeneriren Cellulose, ersteres unter Bildung von Stickoxyd, letzteres von Ammoniak. Bei Einwirkung von Schwefel-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40, S. 257; Chem. Soc. Quart. Journ. Bd. 3, S. 253.

säure und Quecksilber entwickelt sich aller Stickstoff des Pyroxylins als Stickoxyd. Hexa- und Pentanitrocellulose geben im Aether-Alkohol gelöst mit Ammoniak auf Zusatz von Wasser ein weisses Pulver, Tetranitrocellulose.

Lässt man Ammoniakdämpfe auf Schiessbaumwolle einwirken, so bilden sich nach Blondeau unter Abscheidung von Wasser Amidverbindungen:

$$C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_5 + NH_3 = (C_{24}H_{20}O_{20}[NO_5]_4[NO_4][NH_2]) + HO.$$
$$C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_5 + 5\,NH_3 = (C_{24}H_{20}O_{20}[NO_4]_5[NH_2])_5 + 5\,HO.$$

Der letztere Körper verhält sich wie eine Base, er verbindet sich mit Salzsäure, welche Verbindung $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_4)_5(NH_2)_5 . HCl$ sich auch direct beim Kochen von Pyroxylin mit Salmiaklösung bilden soll. Das ammoniakalische Pyroxylin wie die salzsaure Verbindung sollen eben so explosibel sein wie gute Schiessbaumwolle, sollen sich aber weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° zersetzen (Blondeau)[1]). Diese Angaben bedürfen der Bestätigung.

Nach Spiller[2]) verwandelt wässeriges Ammoniak die Nitrocellulose bei 40° bis 50° C. in eine rothbraune brüchige Masse; beim Kochen mit Salmiaklösung blieb die Nitrocellulose unverändert.

Nitrocellulose wirkt in der Kälte nicht verändernd auf übermangansaures Kali (Filtriren von Kalipermanganatlösung durch Schiessbaumwolle); beim Kochen damit wird es zersetzt unter Bildung von salpetersaurem Kali.

Man hat vorgeschlagen, Pyroxylin statt Schiesspulver für die Artillerie, zum Sprengen von Minen u. s. w. zu verwenden; es bietet hier vor Schiesspulver den Vortheil, dass sich kein Pulverdampf bildet; ob die wesentlichen Uebelstände, die Schwierigkeit der Darstellung im Grossen, die Möglichkeit der Selbstzersetzung, die Entwickelung von sauren Dämpfen, welche die Schusswaffen angreifen, und seine zerreissende Wirkung mit der Zeit gehoben werden, fragt sich. Man hat die Schiessbaumwolle auch wohl mit salpetersaurem Salz gemengt, um eine vollständigere Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser zu bewirken, wozu der darin enthaltene Sauerstoff nicht hinreicht.

Die Collodiumwolle zeichnet sich durch ihre Löslichkeit in Aether-Alkohol aus, welche Lösung als Collodium bezeichnet wird; ob ihre Zusammensetzung verschieden ist von der explosibleren Schiessbaumwolle, ist nicht ermittelt. Die Collodiumwolle entsteht hauptsächlich, wenn das Säuregemenge eine gewisse Menge Wasser enthält oder in der Wärme auf Cellulose einwirkt, und wenn die Baumwolle mit salpetersaurem Kali und Schwefelsäure behandelt wird. Es sind sehr zahlreiche Vorschriften für solche Collodiumwolle gegeben. Man lässt ein Gemenge von 1 Thl. Salpetersäuremonohydrat und $1\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäurehydrat

---

[1]) Compt. rend. Bd. 58, S. 1011; Bd. 60, S. 128; Bd. 61, S. 378; Dingler's polyt. Journ. Bd. 178, S. 147; Chem. Centralbl. 1865, S. 997; Jahresber. 1865, S. 595. — [2]) Chem. News. Bd. 12, S. 296; Chem. Centralbl. 1866, S. 45.

mit $^1/_2$ Thl. Wasser mehrere Stunden, oder 1 Thl. Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht und 1 Thl. Schwefelsäurehydrat bei 60° C. 10 Minuten lang auf die Baumwolle einwirken. Oder man bringt 1 bis $1^1/_2$ Thle. Baumwolle in ein Gemenge von 20 Thln. Salpeter und 30 Thln. Schwefelsäure, nachdem es unter 50° C. abgekühlt ist, und lässt es 24 Stunden darin. Oder man lässt die Baumwolle in einem Gemenge von 4 Thln. Salpeter mit 3 Thln. englischer und 3 Thln. rauchender Schwefelsäure bei etwa 70° C. 5 bis 10 Minuten lang. Durch Auswaschen mit hinreichendem Wasser unter Zusatz von etwas Alkali wird alle freie Säure sorgfältig entfernt [1]).

Sutton erhält in absolutem Alkohol lösliche Baumwolle, indem er sie in ein auf 80° C. erwärmtes Gemenge von 3 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht mit 4 Thln. Schwefelsäurehydrat 5 Minuten eintaucht, und sie nach dem Abwaschen bei gewöhnlicher Temperatur trocknen lässt.

Die Collodiumwolle hat im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie die Schiessbaumwolle, nur ist sie weniger explosibel und brennt etwas langsamer ab; und löst sich in einem Gemenge von Aether-Alkohol mehr oder weniger vollständig. Diese Lösung, das Collodium, für die man verschiedene Vorschriften in grosser Anzahl hat, erhält man, indem man 1 Thl. Collodiumwolle mit 20 Thln. Alkohol und 80 Thln. Aether oder mit 18 Thln. Alkohol und 15 Thln. Aether zusammenbringt. Oder man lässt 1 Thl. Schiessbaumwolle in 18 Thln. Aether aufquellen, und setzt dann 2 Thle. Alkohol zu, worauf Lösung erfolgt.

Die Collodiumlösung ist bei gleichem Gehalt an fester Substanz bald mehr bald weniger dickflüssig; sie hinterlässt beim Verdampfen ein durchsichtiges Häutchen von Schiessbaumwolle; man kann daher Holz, Papier u. dergl. mittelst Collodium mit einer Art Firniss überziehen; man wendet es für chirurgische Zwecke an, um Flächen vor Zutritt der Luft zu schützen (hier empfiehlt sich ein kleiner Zusatz von Ricinusöl, Wachs u. s. w. um das Häutchen elastischer zu machen), und zur Darstellung kleiner Luftballons, die ausserordentlich leicht sind, daher selbst bei wenigen Zoll Durchmesser mit Wasserstoff gefüllt noch steigen. Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das Collodium heutigen Tags in der Photographie, indem auf einem durchsichtigen Jodverbindungen enthaltenden Collodiumhäutchen, welches nach der Behandlung mit Silbersalz in die Camera obscura gebracht wurde, das Lichtbild zunächst erzeugt wird.

Tunicin [2]).

Zusammensetzung: $C_{24}H_{20}O_{20}$. In dem Mantel der Tunicaten fand Schmidt zuerst eine der Cellulose isomere und ähnliche Substanz,

---

[1]) Vergl. Mann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 59, S. 241. — [2]) Schmidt, Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 318; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 38, S. 433. — Berthelot, Compt. rend. Bd. 47, S. 227; Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 56, S. 149; Chem. Centralbl. 1858, S. 675.

welche bei sehr grosser Aehnlichkeit mit Cellulose doch einige Verschiedenheiten zeigt, daher Berthelot ihr den Namen Tunicin gab. Die Verschiedenheit, der grössere Widerstand, welchen diese Substanz bei Einwirkung von Säuren und Basen zeigt, mag aber nur Folge der dichteren Aggregation sein. Das Tunicin wird aus der Hülle der Tunicaten, ähnlich wie die Cellulose aus Holz, durch aufeinander folgendes Auskochen mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und wässerigen Alkalien erhalten, oder durch Auskochen mit concentrirter Salzsäure und dann mit wässerigem Kali von 1,28 specif. Gewicht und Auswaschen mit Wasser.

Das Tunicin ist farblos, zeigt die Structur der Hülle, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, in verdünnten Säuren und Alkalien, löst sich langsam in Kupferoxyd-Ammoniak, so wie in concentrirter Salpetersäure; es ist auch löslich in Schwefelsäurehydrat; diese Lösung mit Wasser verdünnt und gekocht enthält nach einiger Zeit Glucose oder eine ähnliche Zuckerart. Das Tunicin wird nach Einwirkung von Schwefelsäure durch Jod blau gefärbt. Es verkohlt beim Erhitzen unter ähnlichem Geruch wie Pflanzengewebe, kurz das Tunicin zeigt alle wesentlichen Eigenschaften der Cellulose, so dass kaum hinreichender Grund ist, beide als verschiedene Substanzen zu betrachten.

Stärkmehl.

Stärke, Amylum, Amidon, Satzmehl, *Fécule* [1]). — Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Das Stärkmehl gehört zu den in den Pflanzen am häufigsten vorkommenden Verbindungen, es findet sich fast in allen Pflanzen und in verschiedenen Pflanzentheilen, in der Rinde, im Mark, besonders reichlich in Samen und Knollen; es kommt aber nicht im jüngsten Zellgewebe vor. Es findet sich in den Pflanzentheilen zu gewissen Perioden ihres Wachsthums am reichlichsten, und verschwindet dann beim fortschreitenden Vegetationsprocess, so in den Samen und Knollen mit Entwickelung der Keime, bei den Holzpflanzen mit Beginn der Saftthätigkeit. Besonders reich an Stärke sind die Samen der Cerealien und Leguminosen, die Früchte der Eiche und Kastanie, die Knollen von Kartoffeln, Bataten, von Topinambur, von Jatropha Manihot; die Zwiebeln von Tulpen, Lilien; das Mark der Palmen u. a. m. Der Gehalt an Stärkmehl ist bei derselben Pflanze nach Varietät, Standort, Klima u. s. w. verschieden; so enthalten 100 Thle. Weizen 58 bis 70 Thle. Stärke, 100 Thle. Kartoffeln 14 bis 25 Thle.

---

[1]) Die amylumartige oder sogenannte Amyloid-Substanz, welche sich, von Virchow zuerst beobachtet, in verschiedenen thierischen Organen und Geweben (Gehirn, Leber, Rückenmark, Milz u. s. w.) findet, bildet mikroskopische dem Amylum ähnliche Körner, die durch Jod bei Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorzink blau gefärbt werden; genauere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass diese Substanz nicht dem Amylum nahe steht, wie man annahm, sondern Stickstoff enthält und den Albuminkörpern ähnlich ist.

Die Stärke bildet ein weisses glänzendes, zart anzufühlendes, leicht bewegliches, geruch- und geschmackloses Pulver, zwischen den Zähnen knirschend, von 1,52 specif. Gewicht. Das Pulver besteht aus kleinen mikroskopischen, zuweilen rundlichen zuweilen flachen oder linsenförmigen meistens organisirten selten structurlosen Körnchen von verschiedener Grösse; nach Payen beträgt der Längendurchmesser in Tausendstel vom Millimeter bei Stärkekörnchen von

Kartoffeln	140 bis 185
Arrow-Root	140
Knolle von Oxalis crenata	100
Grosse Bohnen	75
Linsen	67
Weizen	50
Sago	45
Mais	30
Hirse	10
Runkelrübesamen	4

Das einzelne Stärkmehlkörnchen besteht aus übereingelagerten Schichten mit einem meistens excentrischen Kern (Kern, Nabelfleck, Centralhöhle); im Polarisationsmikroskop zeigt jedes Körnchen ein schwarzes Kreuz, in dessen Centrum der Nabelfleck. Die Schichten des Körnchens lassen auf periodische Stoffablagerung schliessen; ob das Wachsen durch Ablagerung von Schichten an der äusseren Fläche stattfindet, oder durch Anlagerung von innen heraus, darüber sind die Ansichten verschieden. Nach bisheriger Annahme besteht das Körnchen aus einer homogenen Masse, welche in den einzelnen Schichten verschieden dicht aggregirt ist; nach neueren Beobachtungen soll es aus zwei isomeren Substanzen bestehen, einer löslichen der Granulose, und aus unlöslicher Cellulose, welche letztere zurückbleibt, wenn man verdünnte besonders organische Säuren, Diastase oder Pepsin auf Stärke einwirken lässt, bis das zurückbleibende der Form nach unveränderte Körnchen von Jod nicht mehr blau, sondern gelb gefärbt wird.

Das Stärkmehl ist sehr hygroskopisch; die bei 20° im Vacuum getrocknete Stärke enthält auf 100 Thle. wasserfreie Stärke noch 11 Thle. Wasser, an der Luft getrocknet 22 Thle. Wasser, an feuchter Luft aufbewahrt 56 Wasser, nach dem Absetzen aus Wasser und vollständigem Abtropfen 82 Wasser. In kaltem Wasser wird Stärke leicht suspendirt, ist aber darin, wie in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen nicht löslich. Neuerdings ist von einigen Seiten behauptet, dass Stärke mit Quarz unter kaltem Wasser fein zerrieben an dasselbe einen löslichen Bestandtheil abgiebt; vielleicht ist die Stärke in Folge äusserst feiner Vertheilung aber auch hier nur suspendirt.

Wird Stärke mit Wasser erwärmt, so quellen die einzelnen Körnchen bei 70° bis 72° auf (die jungen Körnchen schon bei 60°), die einzelnen Schichten platzen, saugen Wasser auf und bilden so (1 Thl. Stärke

auf 12 bis 20 Wasser) eine dicke schleimige Masse den Kleister, dessen Consistenz beim Erhitzen bis 100° noch zunimmt. Beim Austrocknen hinterlässt der Kleister veränderte Stärke als eine hornartige Masse; der Sago ist theilweise so veränderte Stärke, da bei seiner Darstellung das feuchte Stärkmehl, um es zu körnen, auf etwa 60° erhitzt wird.

Lässt man den Kleister nach dem Gefrieren aufthauen, so kann man durch Druck das Wasser auspressen, und die veränderte Stärke bleibt dann als eine zusammenhängende filzartige Masse zurück, welche das Wasser schwammartig aufsaugt. Danach enthält der Kleister nicht gelöstes sondern nur schwammartig aufgequollnes Stärkmehl.

Die Stärke und der Kleister werden durch freies Jod intensiv blau gefärbt, es bildet sich Jod-Stärke; durch Erhitzen verschwindet die Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder hervor, wenn nicht das Jod vollständig verflüchtigt worden ist. Auch im Sonnenlicht verschwindet die Farbe. Körper, welche sich mit Jod oder mit Stärke verbinden, Basen, Chlor u. s. w. machen die Farbe verschwinden. Die Gegenwart mancher neutralen Salze verhindert die Jodreaction oder lässt sie weniger deutlich erscheinen. Die intensive Färbung der Jodstärke macht die beiden Körper zu höchst empfindlichen Reagentien auf einander. Die Jodstärke enthält die Bestandtheile nicht in bestimmten Verhältnissen, es scheint daher nicht eine chemische Verbindung, sondern eine mechanische Auflagerung von Jod auf Stärke zu sein. — Brom färbt Stärke intensiv orangegelb.

Das Stärkmehl wird durch Auswaschen der meistens zerriebenen Pflanzentheile erhalten, hauptsächlich aus Weizen oder Kartoffeln, indem es sich in Wasser leicht aufschwemmt, damit durch feine Siebe geht und erst in der Ruhe sich absetzt. Man lässt die ganzen Weizenkörner in Wasser aufquellen, bis sie sich zwischen den Fingern zerdrücken lassen, und zerquetscht sie nun durch Drücken oder Kneten in Säcken oder Fässern, wobei das Stärkmehl im Wasser suspendirt als milchige Flüssigkeit abfliesst. Oder man bringt geschroteten Weizen mit 4 bis 5 Vol. Wasser und etwas Sauerwasser von früheren Operationen zusammen; es tritt bald Gährung und Bildung von Milchsäure und Essigsäure nebst übelriechenden Gasen, Schwefelwasserstoff u. s. w. ein; nach beendigter Gährung findet man unter der klaren sauren Flüssigkeit („Sauerwasser") einen Bodensatz, aus dem durch Schlämmen und Absieben das Stärkmehl erhalten wird, während Hülsen und andere Unreinigkeiten zurückbleiben.

Zur Darstellung reiner Weizenstärke verfährt man jetzt häufig so, dass man das Mehl mit etwas Wasser zu einem steifen Teig anmacht, den man unter fliessendem Wasser auf feinen Sieben ausknetet; es bleibt hier der Kleber zurück, während das Stärkmehl mit dem Wasser abfliesst; beim ruhigen Stehen scheidet es sich dann aus dem Wasser ab.

Auch aus Kartoffeln erhält man in ähnlicher Weise das Stärkmehl, indem man sie zuerst zerreibt und dann über feinen Sieben unter Wasser auswäscht; die Fasertheile bleiben zurück; die feinen Stärkekörnchen gehen mit dem Wasser durch das Sieb fort. Durch Aufschlämmen in Wasser,

wobei das reine Stärkmehl sich zuerst absetzt, Trocknen des Absatzes an der Luft oder auf Gypsplatten, zuletzt in wenig erwärmten Trockenstuben wird die reine Stärke des Handels erhalten.

In ähnlicher Weise wird aus Reis das Reisstärkmehl, aus den Wurzelsprossen von *Maranta indica* und *M. arundinacea* das Arrow-Root oder Pfeilwurzelstärkmehl, aus dem Stamme mehrerer Sagus- und Cycas-Arten der Sago, und aus den Wurzeln von Jatropha Manihot die Tapioka gewonnen.

Das Stärkmehl des Handels enthält noch geringe Mengen fremder Substanzen, welche ihm durch Behandeln mit verdünnten Säuren, mit Ammoniak oder mit verdünnter weingeistiger Kalilösung entzogen werden können.

Das Stärkmehl verbindet sich mit Basen; Baryt- und Kalkwasser fällen verdünnten Stärkekleister; eine Lösung von Stärke in Kalilauge giebt mit Chlorbarium oder Chlorcalcium Niederschläge; verdünnter Stärkekleister giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen weissen Niederschlag: $4\,PbO\,.\,C_{24}H_{20}O_{20}$ nach Mulder; $4\,PbO\,.\,C_{24}H_{18}O_{18}$ bei 180° getrocknet nach Payen.

Das Stärkmehl bildet auch mit Säuren Verbindungen, so mit Schwefelsäure und Salpetersäure (s. S. 18 und 19); mit organischen Säuren, Essigsäure, Stearinsäure u. s. w. auf 150° bis 200° erhitzt bilden sich Verbindungen, die wahrscheinlich Glucose enthalten. Essigsäure-Anhydrid giebt beim Erhitzen zwei den Glucosiden analoge Verbindungen, die eine in Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure löslich, die zweite in Wasser und Alkohol löslich [1]).

Gerbsäure fällt Stärkekleister; der Niederschlag enthält Gerbsäure, und ist in kochendem Wasser löslich, setzt sich beim Erkalten aber wieder ab; durch fortgesetztes Waschen mit kaltem Wasser wird ihm die Gerbsäure entzogen.

Die trockne Stärke verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; im verdünnten Kleister geht sie im Sonnenlicht allmälig in Dextrin und Zucker über. Stärkekleister wird an der Luft unter Schimmelbildung bald flüssig und sauer, wobei Milchsäure und bei Gegenwart von Kleber auch Buttersäure entsteht.

Wird trockne Stärke längere Zeit auf 100° erhitzt, so geht sie allmählich in lösliche Stärke (Maschke) über; bei 160° bildet sich langsam, bei 200° schneller Dextrin; bei 220° bis 230° findet weitere Zersetzung statt, wobei sich brenzliche Producte, Pyrodextrin u. a. erzeugen. Bei höherer Temperatur findet trockne Destillation und Verkohlung statt, wobei ähnliche Producte wie aus dem Zucker entstehen.

Wird Stärkekleister mit Wasser anhaltend gekocht, so bildet sich zuerst ein in Wasser löslicher Körper, der durch Alkohol gefällt wird; lösliches Stärkmehl von Béchamp rechts polarisirend, und Fulmi-

[1]) Schützenberger, Compt. rend. Bd. 61, S. 485; Jahresber. 1865, S. 595.

nam von Blondeau links polarisirend. Bei längerem Kochen findet allmälig die Umwandlung der Stärke in Dextrin und Glucose statt, schneller beim Erhitzen auf 150° bis 160°.

Die Bildung dieser Producte geht leicht vor sich, wenn der Kleister mit Zusatz von verdünnten Säuren gekocht wird, so wie bei Gegenwart gewisser Fermente, Kleber, der löslichen Theile der Hefe, Leim, Pepsin, Speichel, Blutserum und anderer thierischen Stoffe, besonders aber unter Einwirkung von Diastase. Nach der gewöhnlichen Annahme geht die Stärke hierbei zuerst immer in Dextrin ($C_{12}H_{10}O_{10}$) über, welche dann durch Wasseraufnahme Glucose ($C_{12}H_{12}O_{12}$) bildet. Nach Musculus[1]) findet aber die Bildung dieser beiden Producte durch Spaltung statt:

$$3\,C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,HO = 2\,C_{12}H_{10}O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Nach ihm treten die beiden Producte deshalb immer im Aequivalentverhältniss wie 2 : 1 auf. Selbst bei überschüssiger Diastase hört daher nach ihm die Bildung von Zucker auf, sobald alle Stärke zersetzt ist, und das ein Mal gebildete Dextrin soll auch bei fortgesetzter Einwirkung des Ferments nicht in Zucker übergehen. Verdünnte Säuren verwandeln dagegen beim Kochen das Dextrin allmälig aber nie ganz vollständig in Glucose.

Nach Payen[2]) entsteht aus Stärkmehl mittelst Diastase rasch bis zu 50 Proc. Glucose, mit dem steigenden Gehalt an Zucker geht die Umwandlung des Dextrins langsamer; wird der Zucker durch Gährung fortgenommen, so geht jetzt allmälig alles Dextrin in Glucose über. Durch verdünnte Säuren erhielt Payen aus Stärke unmittelbar 50 bis 80 Proc. Glucose, aus Dextrin über 84 Procent.

Nach Béchamp bildet sich bei Einwirkung der verdünnten Säuren oder der Diastase auf Stärkmehl zuerst lösliches Stärkmehl, dann Dextrin, darauf Amylin und dieses erst geht in Glucose über. Nach Schulze und Neubauer verwandelt sich die Stärke zuerst in Amidulin, dann in α-Dextrin (durch Jod purpurroth gefärbt), dieses geht in β-Dextrin (durch Jod nicht gefärbt) über, und erst daraus entsteht Glucose.

Nach Mége-Mouriès hat die das innere Weizenkorn unmittelbar umgebende Zellenmembran die Fähigkeit, wohl in ähnlicher Weise wie Diastase Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln. Auch die Kartoffelschalen enthalten einen Stoff, welcher ähnliche Wirkung hat.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Stärke in der Kälte und verwandelt sie in Stärkmehlschwefelsäure (s. S. 20); beim Erhitzen findet Verkohlung statt. Concentrirte Salzsäure bildet mit Stärke (1 Thl. mit $1^1/_2$ bis 2 Thln. Säure) zusammengerührt einen dicken Schleim; auch bei Anwendung von etwas verdünnter Säure (von 1,10 specif. Gewicht) bildet sich

---

[1]) Compt. rend. Bd. 50. S. 785; Bd. 54, S. 194; Annales de chim. et phys. [3] Bd. 60, S. 203; [4] Bd. 6, S. 177; Chem. Centralbl. 1860, S. 602; 1865, S. 1163; Dingler's polyt. Journ. Bd. 164, S. 150; Bd. 158, S. 424. — [2]) Compt. rend. Bd. 53, S. 1217; Annales de chim. et de phys. [4] Bd. 4, S. 286; Dingl. polyt. Journ. Bd. 164, S. 144; Bd. 178, S. 69; Jahresber. 1865, S. 597.

ein zäher Schleim; die Verdickung findet bei Kartoffel- und Weizenstärke viel rascher statt, als bei Reisstärkmehl oder Arrowroot; bei ersteren in 3 bis 5, bei letzterem in 25 bis 30 Minuten; noch verdünntere Säure (2 Thle. Säure von 1,12 specif. Gew. und 1 Thl. Wasser) verändert in der Kälte Arrowroot nicht, giebt aber mit Weizen- und Kartoffelstärke bald eine schleimige Masse; man benutzt daher wohl Salzsäure, um Arrowroot von Weizen- oder Kartoffelstärke zu unterscheiden.

Chlor oder Chlorkalklösung zersetzen Stärkmehl unter Bildung von Kohlensäure; mit Braunstein und Salzsäure destillirt giebt Stärkmehl Chloral und gechlortes Aceton; mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure.

Concentrirte Salpetersäure löst Stärkmehl und bildet Xyloidin, (s. S. 19). Bei längerer Einwirkung von starker Salpetersäure auf Stärke bildet sich eine amorphe zerfliessliche Säure, Xyloidinsäure oder vielleicht Zuckersäure. Wird Stärkmehl mit gewöhnlicher Salpetersäure zu einem dicken Brei gemengt erwärmt, so bildet sich lösliches Stärkmehl; mit verdünnter Salpetersäure gekocht entsteht Oxalsäure und Kohlensäure, unter Umständen Zuckersäure.

Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen mit Stärkmehl Nitrostärkmehl; nach Uchatius[1]) bildet sich hier ein der Schiessbaumwolle im Verhalten ähnliches Product, welches er weisses Schiesspulver nennt.

Chlorzink desorganisirt und verflüssigt die Stärke und erzeugt lösliches Stärkmehl ohne Dextrin. Auch in Chlorcalciumlösung wird Stärkmehl zu einer Gallerte, die sich nach dem Abgiessen der Kalksalzlösung in Wasser löst. Essigsäurehydrat bildet beim Erhitzen nur lösliches Stärkmehl. In verdünnter Kalilauge (2 Proc. Kali) quellen die Stärkmehlkörnchen kleisterartig auf; beim längeren Digeriren mit fünfprocentiger Kalilauge bildet sich unter Bräunung Dextrin. Aus dem durch Kochen mit concentrirter Kalilauge entstandenen dünnflüssigen Kleister fällt Weingeist nach dem Neutralisiren mit Essigsäure eine selbst im kochenden Wasser wenig lösliche Stärke, welche sich dadurch von dem sogenannten löslichen Stärkmehl (s. S. 18) unterscheidet, mit dem es das gleiche Drehungsvermögen (+ 211°) hat.

In einer gesättigten Lösung von Jod- oder Bromkalium quillen die Stärkekörnchen zu dem 25 bis 30fachen Volum auf, nach Zusatz von Wasser lösen sie sich unter Zurücklassung von Membran; Jod fällt aus der Lösung Jodstärke. Verdünntere Lösungen von Jod- oder Bromkalium (aus 1 Thl. der concentrirten Lösung mit dem $3^1/_2$fachen Wasser gemischt), sowie die concentrirten Lösungen von Chlornatrium und Chlorkalium wirken nicht auf Stärke[2]).

Bei Einwirkung von Ammoniak auf Stärke sollen sich gleiche Aequivalente derselben zu einem basischen Körper vereinigen (Blondeau)[3]).

In Kupferoxyd-Ammoniak schwellen die Stärkmehlkörnchen auf, und nehmen Kupferoxyd auf, ohne sich zu lösen; diese Verbindung löst

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 164, S. 146. — [2]) Payen, Compt. rend. Bd. 61, S. 512; Jahresber. 1865, S. 596. — [3]) Compt. rend. Bd. 59, S. 403.

sich allmählich in überschüssigem Ammoniak wie in verdünnten Säuren, wobei im letztern Fall die äussere Hülle von jedem Körnchen bedeutend vergrössert zurückbleibt. Stärkmehl löst sich beim Erwärmen in Glycerin, Alkohol scheidet es aus dieser Lösung modificirt ab.

Lösliches Stärkmehl.

Isomere Modification des Stärkmehls. Zuerst von Biot als Dextrin bezeichnet. Uebergangsproduct des Stärkmehls zum Dextrin, in welches das gewöhnliche Stärkmehl sich zuerst verwandelt und welches seinerseits dann in Dextrin übergeht [1]).

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. — Bei Einwirkung von Chlorzink, von verdünnten Säuren und Alkalien, sowie von Diastase auf Stärkmehl verlieren die Körnchen bald ihre organisirte Structur, es bildet sich zuerst eine nur im heissen Wasser lösliche, beim Erkalten sich ausscheidende Substanz (Amidulin von Schulze [2]), welche bei weiterer Einwirkung in lösliches Stärkmehl übergeht. Eisessig wirkt ähnlich, ohne aber die Stärkekörnchen zuerst zu desorganisiren. Zur Darstellung dieser Modification lässt man 1 Thl. Stärkmehl mit einem Gemenge von $^2/_3$ Thl. gewöhnlicher und $^1/_4$ Thl. rauchender Salpetersäure 24 Stunden stehen, versetzt dann die klare durchsichtige Masse mit Weingeist und wäscht den Niederschlag auch mit Weingeist ab.

Oder man mischt 3 Thle. Stärke mit 2 Thle. Schwefelsäurehydrat und versetzt nach $^1/_2$ Stunde wieder mit Weingeist, oder man erhitzt 1 Thl. Stärke mit 4 Thle. Eisessig im zugeschmolzenen Glasrohr 4 Stunden auf 100°, und fällt dann mit Weingeist.

Lässt man auf Kleister verdünnte Säuren oder Diastase einwirken, bis die Masse durch Jod nur noch violett gefärbt wird, scheidet dann die Säure durch Sättigen mit einer Base ab, oder zerstört die Wirkung der Diastase durch Erhitzen, so fällt Alkohol jetzt lösliches Stärkmehl.

Durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist wird das lösliche Stärkmehl gereinigt.

Das durch Fällen erhaltene lösliche Stärkmehl ist ein weisses Pulver; das mit Eisessig dargestellte hat noch die Structur der Stärkekörnchen, das andere ist structurlos; aus der wässerigen Lösung bleibt es beim Eindampfen als durchsichtige gummiartige Masse zurück.

Es ist in kaltem und heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol; die wässerige Lösung hat das Drehungsvermögen $[\alpha] = +211°$; das Vermögen der Lösung verändert sich nicht beim Stehen. Jod färbt die Lösung blau, ohne sie zu fällen. Alkohol, Barytwasser, Kalkwasser und Gerbsäure fällen die lösliche Stärke. Diastase und verdünnte Säuren führen die lösliche Stärke leicht in Dextrin und Zucker über; Schwefelsäurehydrat und Chlorzinklösung bewirken die Umwandlung nicht.

---

[1]) Béchamp, Compt. rend. Bd. 37, S. 134; Jahresber. 1854, S. 622; 1856, S. 670. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 44, S. 178.

Nitrostärkmehl.

Xyloidin. Salpetersäurestärkmehl. Nitroamidon. Pyroxam [1]).

Zusammensetzung: $C_{24}H_{19}(NO_4)O_{20}$ oder $C_{24}H_{19}O_{19}.NO_5$. Dieser Körper, von Braconnot 1833 dargestellt, wurde von Pelouze zuerst näher untersucht. Wird trocknes Stärkmehl mit Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht (1 Thl. Stärke mit 5 bis 8 Thln. Säure) in einem Mörser zusammengerieben, so entsteht ohne Gasentwickelung sogleich eine gelatinöse durchscheinende Masse; setzt man rasch Wasser hinzu (auf 1 Thl. Stärke 20 bis 30 Thle. Wasser), so scheidet sich Xyloidin als weisse körnige Masse ab, welche mit Wasser abgewaschen und getrocknet wird.

Das Xyloidin ist ein weisses geruchloses neutrales Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther, Aceton und Benzol; in kochendem Wasser backt es etwas zusammen, ohne sich zu lösen. Es löst sich schwierig in reinem Essigsäurehydrat ($C_4H_4O_4$), leichter in einer Mischung desselben mit $^1/_{10}$ Trihydrat ($C_4H_4O_4 + 2HO$). Es detonirt beim Schlagen auf dem Amboss schwach; erhitzt schmilzt es zuerst und verbrennt bei 180° lebhaft, aber mit Zurücklassung von Kohle. Jod färbt Xyloidin gelb; Brom wirkt nicht darauf ein. Salpetersäurehydrat löst es leicht, nach kurzer Einwirkung haben sich dann neue Producte (Xyloidinsäure, S. 17) gebildet, auf Zusatz von Wasser scheidet sich nun kein Xyloidin mehr ab. Schwefelsäurehydrat löst es ohne Schwärzung; verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein. Kalilauge löst nach Ballot unter Zersetzung einen Theil des Xyloidins, während ein verschieden zusammengesetzter Körper zurückbleibt; Eisenoxydulsalze zersetzen das Xyloidin unter Bildung von löslichem Stärkmehl und Stickoxyd; Schwefelammonium bildet desorganisirtes Stärkmehl, nach Blondeau das dem Stärkmehl isomere Fulminam. Danach zeigt das Xyloidin mehr das Verhalten eines Nitrats, als das einer Nitroverbindung.

Lösliches Salpetersäurestärkmehl oder Xyloidin. Isosalpetersaures Stärkmehl. Wird 1 Thl. Stärke mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäurehydrat gemengt, und die gelbe klebrige Flüssigkeit bald mit Wasser gefällt, so bildet sich ein dem Xyloidin ähnlicher und damit isomerer Niederschlag, der die meisten Eigenschaften desselben hat, aber doch nicht damit identisch ist, denn es löst sich vollständig in absolutem Alkohol, in Aether, Holzgeist und Aceton; in wässerigem, selbst 95grädigem Alkohol ist es nicht löslich.

[1]) Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 52, S. 290; Pelouze, Compt. rend. Bd. 7, S. 713; Bd. 23, S. 890; Béchamp, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 46, S. 338; Journ. f. prakt Chem. Bd. 68, S. 51.

Stärkmehlschwefelsäure.

Entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Stärkmehl. Je nachdem die Säure in verschiedener Menge (1 Thl. Stärkmehl mit $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Thln. Schwefelsäure) oder verschieden lange einwirkt, haben die Producte verschiedene Zusammensetzung. Die freie Säure ist amorph, zerfliesslich, sie wird in wässeriger Lösung beim Erwärmen leicht zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure, Zucker und Dextrin. Es sind sehr verschieden zusammengesetzte Salze dargestellt:

$PbO \cdot S_2O_6 \cdot C_{36}H_{36}O_{36}$ (Blondeau),
$PbO \cdot S_2O_6 \cdot C_{24}H_{24}O_{24}$ (Blondeau),
$BaO \cdot S_2O_6 \cdot C_{36}H_{30}O_{30}$ (Fehling),
$BaO \cdot S_2O_6 \cdot C_{24}H_{20}O_{20}$ (Fehling),
$BaO \cdot S_2O_6 \cdot C_{22}H_{11}O_{11}$ (Fehling).

Es bilden sich auch Salze von anderer Zusammensetzung, welche auf $MO \cdot S_2O_6$ enthalten: $C_{44}H_{38}O_{38}$; $C_{40}H_{32}O_{32}$; $C_{32}H_{26}O_{26}$; $C_{28}H_{24}O_{24}$; $C_{20}H_{16}O_{16}$; $C_{16}H_{14}O_{14}$. Ob dies zusammengesetztere Verbindungen und in welcher Weise sie zusammengesetzt sind, muss dahin gestellt bleiben [1]).

Dextrin.

Stärkegummi, Dextringummi. Unrein früher als Leiocom bezeichnet. Umwandlungsproduct des Stärkmehls und der Cellulose. Von Biot und Persoz [2]) zuerst beobachtet, von Persoz und Payen [3]) näher untersucht.

Ein im thierischen Organismus vorkommender dem Dextrin ähnlicher oder analoger Körper ist von Scheerer und Limpricht [4]) beobachtet, das Product von Letzterem genauer untersucht.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Es scheint in vielen Pflanzensäften fertig gebildet vorzukommen [5]); als Umsetzungsproduct des Stärkmehls ist es in vielen Nahrungsmitteln, Brot u. s. w., enthalten. Es findet sich besonders nach Beobachtungen von Pelouze und Cl. Bernard auch im Blut der Lungen und anderer Organe bei Carnivoren wie bei Herbivoren; auch im Darminhalte soll es vorkommen.

Das Dextrin ist eine durchsichtige meistens gelbliche gummiartige Masse mit muschligem Bruch von 1,52 specif. Gewicht (das Leiocom ist ein gelbes Pulver). Das reine Dextrin löst sich leicht schon in kaltem Wasser [6]);

---

[1]) Blondeau de Carolles, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 33, S. 439; Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 13. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 52, S. 72. — [3]) Ebend. Bd. 55, S. 225. — [4]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 133, S. 297. — [5]) Busse, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 127, S. 214.

[6]) Specif. Gewicht der Lösung bei 11,9 Proc. Dextrin = 1,048
„ „ „ „ „ 23,7 „ „ = 1,096 (Grahamu. Hofmann).

es löst sich selbst beim Erhitzen nicht in Alkohol von 0,837 bis 0,880 specif. Gewicht; 100 Thle. Alkohol von 0,910 specif. Gewicht nehmen in der Siedhitze etwa 3 Proc., in der Kälte 1 Proc. davon auf; Alkohol von 0,950 specif. Gewicht löst beim Sieden etwa $^1/_3$, in der Kälte $^1/_6$ des Gewichts an Dextrin; aus einer siedenden Lösung in wässerigem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten als Syrup aus; durch starken Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung gefällt. In wässeriger Lösung ist das Rotationsvermögen $[\alpha] = +\ 118^0\,68'$ [1]). — Jod färbt reines Dextrin nicht.

Das Dextrin bildet sich aus Stärkmehl bei Gegenwart von Wasser durch Einwirkung von Sonnenlicht, Wärme, verdünnten Säuren oder Fermenten (Diastase, Speichel, Pepsin, Galle und anderen Thierstoffen), aus Cellulose durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat und Wasser. Das bei der schleimigen Gährung, sowie zuweilen bei der Milchsäuregährung aus Zucker entstehende Gummi ist dem Dextrin ähnlich aber nicht damit identisch; es dreht die Polarisationsebene auch nach rechts, und bildet mit Salpetersäure keine Schleimsäure, giebt aber mit alkalischer Kupferlösung einen hellblauen Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht verändert (Brüning) [2]).

Unreines Dextrin wird dargestellt, indem man Stärkmehl längere Zeit auf 150° bis 200° erhitzt, bis es sich ganz in Wasser löst (geröstete Stärke oder Leiocom). Zweckmässiger werden 1000 Thle. Stärkmehl mit 300 Thle. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure gemengt, an der Luft getrocknet, und die trockne Masse zuerst auf 60° bis 80°, zuletzt auf 100° bis 110° erhitzt; das so erhaltene Dextrin ist weniger gelb als das ohne Zusatz von Säuren durch stärkeres Erhitzen dargestellte.

Verdünnte Säuren verwandeln den Stärkekleister beim Kochen in Dextrin; gewöhnlich wendet man Schwefelsäure an; man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure mit 5 Thln. Wasser, und setzt dann allmählich 4 Thle. Stärkmehl hinzu, welches vorher mit 5 Thln. Wasser angerührt ist, man erhitzt nur kurze Zeit auf 80° bis 90°, weil bei längerem Erhitzen oder höherer Temperatur das Dextrin in Zucker übergeht. Nach beendigter Reaction wird die Säure mit Kreide oder kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat im Wasserbad abgedampft. In neuerer Zeit erhitzt man das Gemenge von Stärke und verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit im geschlossenen Raum auf 110° bis 150°; hierbei wird indessen sich wohl immer zugleich Glucose bilden.

Mittelst Diastase erhält man Dextrin, indem man 5 Thle. Gerstenmalz mit 400 Thln. Wasser versetzt langsam auf 60° erwärmt, dann 100 Thle. Stärkmehl zusetzt und auf 65° bis 75° so lange erwärmt, bis das Gemenge dünnflüssig ist und Jod es nicht mehr bläut; man erhitzt dann rasch auf nahe 100°, um die Diastase unwirksam zu machen, filtrirt und verdampft zur Trockne. Um den beigemengten Zucker und das Stärkmehl zu entfernen, löst man das Dextrin in wenig Wasser und setzt

---

[1]) Nach Béchamp + 176°, während das Dextrin aus Cellulose nach ihm das Drehungsvermögen — 88°,9′ hat. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 104, S. 198.

40procentigen Alkohol zu, wobei der Zucker gelöst bleibt; der Niederschlag wird dann mit Wasser gelöst, welches nur Dextrin aufnimmt, Stärkmehl aber ungelöst lässt; durch Behandeln mit Knochenkohle kann das Dextrin nöthigenfalls entfärbt werden.

Man hat zahlreiche andere Vorschriften, um Stärkmehl mittelst Säuren oder Diastase in Dextrin überzuführen; sie sind im Wesentlichen nicht verschieden; es ist dabei Rücksicht zu nehmen, dass zu lange andauernde Einwirkung das Dextrin weiter in Glucose überführt. Aus Cellulose entsteht Dextrin durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, wenn die Masse nach Verdünnen mit Wasser kurze Zeit erwärmt wird.

Das Dextrin wird durch Erhitzen unter Zersetzung dunkler; es bilden sich hier Assamar von Reichenbach und Pyrodextrin von Gélis; dies sind allgemein auftretende nicht näher studirte Producte der Röstung. Bei 225° schmilzt Dextrin, bei höherer Temperatur bilden sich ähnliche Producte der trocknen Destillation wie aus Zucker.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren, durch Einwirkung von Diastase und ähnlichen Fermenten geht das Dextrin leicht in Glucose über (vergl. S. 16).

Verdünnte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Oxalsäure, wobei sich wahrscheinlich auch Zuckersäure und Weinsäure bilden; Schleimsäure entsteht hierbei nicht. Das Dextrin löst sich in 5 Thln. höchst concentrirter Salpetersäure; auf Zusatz von Schwefelsäurehydrat scheidet sich Binitrodextrin [1]) $C_{12}H_8O_8 . 2NO_5$, als klebrige Masse ab, welche durch Reiben mit Wasser und Abwaschen als pulveriger Körper erhalten wird; es löst sich in Alkohol von 90 Proc., beim Verdunsten bleibt es als harte glasartige Masse zurück.

Mit verdünnter Kalilauge gekocht geht Dextrin nicht in Zucker über.

Dextrin giebt mit wässerigem Kali und Kupfervitriol eine dunkelblaue Lösung, aus welcher sich erst beim Erwärmen auf 85° Kupferoxydul abscheidet (nach anderen Angaben reducirt reines Dextrin Kupferoxyd auch beim Erwärmen nicht); nach Kemper reduciren nur concentrirtere Lösungen von Dextrin das Kupferoxyd, verdünntere nicht.

Die wässerige Lösung von Dextrin wird durch Barytwasser nicht gefällt; die Lösungen von Dextrin und Baryt in Holzgeist geben gemengt einen weissen Niederschlag, $2BaO . C_{24}H_{18}O_{18}$, der in Holzgeist unlöslich, in Wasser aber löslich ist. Kalkwasser fällt schon die wässerige Dextrinlösung. Bleizucker und Bleiessig fällen die wässerige und weingeistige Lösung erst bei Zusatz von Ammoniak; es bilden sich $2PbO . C_{12}H_9O_9$ oder $4PbO . C_{24}H_{18}O_{18}$.

Auch Zinnchlorür fällt die Lösung von Dextrin, schwefelsaures Eisenoxyd aber nicht.

---

[1]) Das aus Cellulose dargestellte Dextrin bildet nach Béchamp ein ähnliches Nitrodextrin, welches sich wenig in 90procentigem Alkohol löst, leichter bei Zusatz von etwas Aether.

Die beim Erhitzen von Dextrin mit Essigsäure oder Buttersäure entstehenden Verbindungen scheinen mit den aus Glucose erhaltenen identisch zu sein.

Das Dextrin wird statt des arabischen Gummi als Verdickungsmittel verwendet; eine Lösung von Dextrin und Zucker ist die beim Einmaischen von Getreide behufs der Bier- oder Branntweinfabrikation erhaltene Würze.

Glykogen.

Zuckerbildende Substanz der Leber. Thierisches Amylum. Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO$ oder $C_{24}H_{20}O_{20} + 4HO$. Das Glykogen wurde (1856) von Cl. Bernard [1]) in der Leber und später in der Placenta entdeckt; es findet sich im normalen Zustande unabhängig von der Nahrung constant in der Leber; bei Krankheiten dieses Organs sowie bei Ernährungskrankheiten überhaupt verschwindet es.

Zur Darstellung des Glykogen wird frische zerkleinerte Leber in siedendes Wasser gebracht und damit 1 Stunde lang gekocht, dann filtrirt und durch Alkohol gefällt; der Niederschlag, welcher noch Eiweiss und Fett enthält, wird mit concentrirter Kalilauge gekocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt; die Flüssigkeit wird nach dem Filtriren nochmals mit Alkohol gefällt, der Niederschlag durch mehrmaliges Auflösen in Essigsäure oder kalter und sehr verdünnter Salpetersäure und Fällen mit Alkohol gereinigt. — Oder man kocht die Leber mit wenig Wasser aus und fällt das erkaltete Filtrat mit viel Eisessig, wobei sich fast reines Glykogen abscheidet.

Man kann das Glykogen auch so darstellen, dass man in die Pfortader langsam Wasser einspritzt, dann fliesst zuerst eine blutrothe Flüssigkeit ab, die man nicht benutzt, später erscheint das Abfliessende schwach gefärbt oder weiss; durch Aufkochen dieser Flüssigkeit, Filtriren und Fällen des Filtrats mit Alkohol erhält man das Glykogen [2]).

Das Glykogen ist ein weisses mehlartiges geschmack- und geruchloses unter dem Mikroskop structurloses Pulver; bei 100° C. getrocknet ist es $C_{24}H_{20}O_{20}$; in kaltem Wasser quillt es kleisterartig auf und bildet mit demselben eine opalisirende Flüssigkeit. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Von Jod wird es violett oder braunroth gefärbt. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in eine dem Xyloidin ähnliche Substanz; mit verdünnter Salpetersäure gekocht giebt es Oxalsäure; durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von Diastase, Speichel, Blut, Lebersaft und anderen Fermenten geht es in Glukose über, es löst sich in Kupferoxyd-Ammoniak und wird durch Säuren daraus wieder gefällt. Es reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali nicht. — Die wässerige Lösung giebt mit Bleiessig einen weissen Niederschlag.

Das Glykogen ist demnach ein der Stärke, mehr noch dem Dextrin

[1]) Bernard, Compt. rend. Bd. 44, S. 578. 1325; Jahresber. 1857, S. 552; Sanson, Ebendas. S. 553; Pelouze, Compt. rend. Bd. 44, S. 1159, 1323; Kékulé, Jahresber. 1858, S. 570; v. Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 118, S. 227. — [2]) Kékule erhielt aus Kaninchenleber 2 Proc. Glykogen.

oder Inulin ähnlicher Körper, der in dem Ernährungsprocess offenbar eine wichtige Rolle spielt.

Lichenin.

Flechtenstärkmehl. Moosstärke[1]). Ein dem Pflanzenschleim näher als dem Stärkmehl stehender Körper.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Es kommt besonders in dem isländischen Moos *Cetraria islandica*, in verschiedenen Parmelia-Arten, überhaupt in vielen Flechten und auch in mehreren Algen vor. Es findet sich in den Zellen nicht in einzelnen Körnern, sondern als aufgequollene Masse. Zur Darstellung von Lichenin wird isländisches Moos nach einander mit Aether, Alkohol und mit verdünnter Lösung von reinem oder kohlensaurem Natron ausgezogen; der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, heiss filtrirt und mit Alkohol gefällt; durch wiederholtes Auflösen in heissem Wasser und Fällen mit Alkohol wird er gereinigt.

Oder man zieht das Moos mit viel rauchender Salzsäure aus, verdünnt, filtrirt und fällt mit Alkohol; der Niederschlag wird durch überschüssigen absoluten Alkohol wasserfrei erhalten, worauf durch fliessendes Wasser die anhängende Salzsäure entfernt wird.

Das Lichenin ist eine farblose oder schwach gelbe spröde harte, auf dem Bruch glasige Masse, fast geruch- und geschmacklos. Es quillt in kaltem Wasser auf, löst sich beim Kochen damit, beim Erkalten Gallerte bildend. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Jod färbt es grünlich oder blau. Durch Kochen mit Salpetersäure bildet es Oxalsäure, keine Schleimsäure. Bei Behandlung mit kalter concentrirter oder kochender verdünnter Schwefelsäure giebt es eine nicht näher untersuchte Glycose. In concentrirter Salzsäure quillt es zur glashellen Gallerte auf; Alkohol fällt wieder unverändertes Lichenin. Es löst sich in wässerigem reinem oder kohlensaurem Alkali, auch in Baryt- und Kalkwasser; die Lösung wird durch Säuren nicht gefällt. Die heisse wässerige Lösung von Lichenin wird durch Bleiessig gefällt, der Niederschlag $4\,PbO\,.\,C_{24}H_{20}O_{20}$ ist weiss. Auch Gerbsäure fällt Licheninlösung.

Inulin.

Helenin. Alantin. Menyanthin. Synantherin. Sinistrin[2]). Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Diese von Valentin Rose entdeckte zwischen Stärkmehl und Gummi stehende Substanz findet sich in vielen Pflanzen, vorzugsweise in den Wurzeln derselben, so besonders von *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, *Cichorium Intybus*,

---

[1]) Guérin-Varry, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 56, S. 247; Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 15, S. 299; Knop u. Schnedermann, Ebendas. Bd. 40, S. 389. — [2]) Payen, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 26, S. 102; Marquart, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 92; Mulder, Ebend. Bd. 28, S. 278; Dubrunfaut, Compt. rend. Bd. 42, S. 803.

Leontodon taraxacum, in reichlicher Menge namentlich in den Wurzelknollen der Dahlien, aus welchen es daher leicht zu gewinnen ist. Man zerreibt die frischen Knollen und presst sie aus; der Saft erstarrt in einigen Stunden durch Ausscheidung des Inulins zu einem steifen Brei, den man auswäscht und trocknet.

Oder man wäscht die zerriebenen Knollen auf einem Haarsieb unter einem schwachen Wasserstrahl, wonach aus der milchigen Flüssigkeit sich allmählich das Inulin absetzt. Man erhält das Inulin auch durch Auskochen der Knollen mit Wasser, Eindampfen des Filtrats und Erkalten, oder indem man die gallertartige Masse mit Alkohol versetzt, wobei es sich rein abscheidet. In ähnlicher Weise wie aus Dahlienknollen kann das Inulin aus Alantwurzeln, aus den Knollen von *Helianthus tuberosus* u. a. m. dargestellt werden.

Das Inulin ist, mit kaltem Wasser dargestellt, ein weisses dem Stärkmehl ähnliches Pulver von organischer Structur (Synantherin); aus heissem Wasser abgeschieden ist es eine durchscheinende amorphe Masse (Sinistrin); es ist geschmack- und geruchlos, sehr hygroskopisch, quillt in kaltem Wasser auf, indem sich eine nur geringe Menge löst (1 Thl. in 200 Thln. Wasser von 10° und in 500 Thln. von 0°); es löst sich leicht in heissem Wasser, die concentrirte Lösung ist schleimig, nicht kleisterartig; beim Erkalten scheidet sich das weisse Inulin ab. Die wässerige Lösung hat das Rotationsvermögen $[\alpha]$ — 34,4°. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich. Es wird durch Jod nicht blau gefärbt.

Das Inulin schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung nach Payen bei 168°, nach Braconnot schon etwas über 100°; mit Wasser längere Zeit gekocht verwandelt es sich in Levulose; die gleiche Umwandlung bewirken verdünnte Säuren.

Mit verdünnter Salpetersäure gekocht giebt es Oxalsäure, vielleicht Zuckersäure, aber keine Schleimsäure. Es reducirt in der Wärme besonders bei Zusatz von Ammoniak Blei- Kupfer- und Silbersalze.

Diastase verändert das Inulin nicht; durch Hefe wird es nicht in Gährung versetzt.

Inulin löst sich in Kalilauge, und fällt auf Zusatz von Säuren unverändert nieder; die wässerige Lösung von Inulin wird durch Barytwasser gefällt, durch neutrales oder basisches Bleiacetat erst auf Zusatz von Ammoniak. Es löst sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak.

Paramylon.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Ein dem Stärkmehl, zum Theil der Cellulose ähnliche Substanz, welche sich in einer im Wasser lebenden Infusorienart, *Euglena viridis*, findet[1]). Man erhält das Paramylon durch Ausziehen der zuerst mechanisch gereinigten Euglenеen mit Aether, Weingeist und kochender weingeistiger Salzsäure und

[1]) Gottlieb, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 75, S. 51.

darauf folgendes Abschlämmen. Es bildet weisse Körner, kleiner als die von Weizenstärke; es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, wässerige Alkalien lösen es, aus dieser Lösung wird es durch Säuren gallertartig gefällt und bildet dann nach dem Trocknen durchscheinende zähe Stücke. Jod färbt es nicht. Es wird durch Erhitzen zersetzt. Salpetersäure giebt damit Oxalsäure, mit concentrirter Salzsäure gekocht giebt es gährungsfähigen Zucker; verdünnte Schwefelsäure bewirkt erst nach langem Kochen die Umwandlung. Diastase wirkt nicht darauf ein.

Gummi.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl isomerer Kohlehydrate, die ähnliche physikalische und zum Theil auch ähnliche chemische Eigenschaften zeigen; sie sind amorph, lösen sich in Wasser oder quellen nur darin auf, einen Schleim bildend, sind unlöslich in Alkohol und werden durch verdünnte Säuren in Glucose verwandelt. Sie finden sich hauptsächlich und häufig im Pflanzenreiche; nach Städeler findet sich Gummi jedoch auch im Maikäfer, in der Seidenraupe, der Leber und den Kiemen der Flusskrebse. Man kann die Gummiarten in zwei Gruppen scheiden, in Wasser lösliches Gummi, und darin nur aufquellendes Gummi. Alle diese Körper sind nur unvollständig untersucht.

Arabisches Gummi.

Gummi arabicum. Arabin. Gummisäure[1]). — Bei 120° bis 130° getrocknet ist die Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. — Das Gummi findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich, besonders reichlich in verschiedenen Acacia- und Mimosa-Arten; es fliesst zum Theil freiwillig aus und erhärtet dann auf der Rinde; in dieser Weise wird das aus Arabien, Aegypten u. a. O. kommende Gummi arabicum und Gummi Senegal erhalten. Dieses Gummi bildet mehr oder weniger farblose oder gelbliche durchsichtige oder durchscheinende glasglänzende Stücke mit muschligem Bruch. Die Masse besteht wesentlich aus Arabinsäure oder Gummisäure verbunden mit Kalk, Magnesia und Kali. Um die Basen abzuscheiden, versetzt man die concentrirte wässerige Gummilösung mit etwas Salzsäure, und darauf mit Alkohol, und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Versetzen mit Salzsäure und Fällen mit Alkohol wird die Gummisäure rein erhalten.

Die Arabinsäure ist amorph, feucht milchweiss, trocken glasartig durchsichtig. Die feuchte Arabinsäure löst sich leicht in kaltem Wasser; getrocknet quillt sie in Wasser nur auf (vielleicht weil in Metagummi-

[1]) Guérin-Varry, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 49, S. 248; Bd. 51, S. 222; Fremy, Compt. rend. Bd. 50, S. 124; Chem. Centralbl. 1860, S. 607; Neubauer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 62, S. 193; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, S. 105; Pharm. Centralbl. 1854, S. 637; 1855, S. 376.

säure übergegangen, s. S. 28), löst sich aber sogleich bei Zusatz einer Base. Die wässerige Lösung von reinem Arabin wird durch Weingeist erst auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Salpetersäure oder von etwas Salzlösung gefällt.

Auch durch Dialyse der mit etwas Salzsäure versetzten Gummilösung lassen sich die Basen von Gummi trennen, wobei reine Arabinsäure auf dem Dialysator zurückbleibt (Graham). Die wässerige Lösung des Gummi hat das Rotationsvermögen $[\alpha] = -36^0$.

Das Arabin ist unlöslich in Aether. Das bei 100° getrocknete Arabin, $C_{12}H_{10}O_{10} + HO$, verliert das letzte Atom Wasser erst bei 120° bis 130°.

Das Arabin ist eine schwache Säure, röthet Lackmus, daher Fremy es Gummisäure nennt; eine concentrirte Lösung zersetzt beim Kochen das kohlensaure Natron. Die Verbindungen der Gummisäure mit Kali, Baryt und Kalk sind in Wasser löslich, werden aber durch Weingeist gefällt. Neubauer erhielt die Salze:

$$2\,KO \cdot 3\,C_{12}H_{10}O_{10};\quad BaO \cdot C_{12}H_{10}O_{10};\quad CaO \cdot C_{12}H_{10}O_{10}.$$

Durch Fällen von Kalksalz oder Bleisalz unter Zusatz von Ammoniak bildet sich

$$CaO \cdot 3\,C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,HO;\quad 4\,PbO \cdot 3\,C_{12}H_{10}O_{10}.$$

Das natürliche arabische Gummi ist ein saures Salz von Kali und Kalk[1]), seine wässerige Lösung reagirt sauer; es hinterlässt beim Verbrennen etwa 2 bis 3 Procent Asche. Gummisäure, wie arabisches Gummi, verwandeln sich bei 120° bis 130° in Metagummisäure oder deren Salz (s. S. 28), wodurch sie in kaltem Wasser unlöslich werden. Bei höherer Temperatur schmilzt es und wird zersetzt unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker. Die wässerige Lösung von Gummi wird an der Luft leicht sauer; Fermond[2]) bemerkte hierbei die Bildung eines eigenthümlichen Zuckers, der wie Glucose rechts polarisirt, aber um die Hälfte schwächer, und mit Salpetersäure nicht Schleimsäure giebt.

Chlor zersetzt Gummi; Jod färbt es nicht; beim Erhitzen von Jod mit Gummi und Kalibicarbonat soll sich Jodoform bilden.

Wird auf concentrirten Gummischleim eine Schicht Schwefelsäurehydrat gegossen, so bildet sich Metagummisäure. Bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich die Gummilösung langsam in der Kälte, rascher in der Wärme in Glucose oder eine ähnliche Zuckerart, nachdem zuerst wie es scheint Dextrin sich gebildet hatte. Beim Zusammenreiben mit starker Salpetersäure löst sich das Gummi, auf Zusatz von Wasser scheidet sich amorphes Nitrogummi, $C_{12}H_9O_9 \cdot NO_5$, ab. Wird das Gummi mit mehr Salpetersäure und dann mit Schwefelsäure behandelt, so fällt auf Zusatz von Wasser Dinitrogummi $C_{12}H_8O_8 \cdot 2\,NO_5$ nieder.

---

[1]) 4 Thle. kaltes Wasser lösen etwa 4 Thle. arabisches Gummi oder 1 Thl. Senegalgummi; in heissem Wasser ist es nicht viel leichter löslich als in kaltem Wasser; die schleimige Lösung ist das Mucilago Gummi arabici. — [2]) Berthelot, Traité de chim. organ. Bd. II, S. 250.

Wird Gummi mit wässeriger Salpetersäure erwärmt, so entsteht Schleimsäure neben etwas Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure.

Mit Kalihydrat erhitzt bildet Gummi Oxalsäure; beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° bildet sich eine stickstoffhaltende Substanz.

Hefe, Speichel, Magensaft u. s. w. veranlassen keine Gährung von Gummilösung; wird wässerige Gummilösung mit Kreide und Käse versetzt, so entsteht neben etwas Milchsäure auch Alkohol, aber weder Mannit noch Glycerin.

In einer angesäuerten Albuminlösung bildet sich auf Zusatz von wenig Gummi ein Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Gummi wieder verschwindet, wonach die Flüssigkeit beim Erhitzen flockig gerinnt.

Das arabische Gummi findet wegen der schleimigen Beschaffenheit seiner Lösung (Mucilago, Gummischleim) vielfach Anwendung, um Körper in Wasser suspendirt zu erhalten; so dient es bei der Dinte, um das gerbsaure Eisensalz in der Flüssigkeit schwebend zu erhalten; bei den Oelemulsionen ist das Oel durch den Gummischleim fein vertheilt; es dient weiter als Verdickungsmittel, zum Kleben u. s. w. Der Gummischleim wird durch Borax dickflüssig, auf Zusatz von Säuren aber wieder dünnflüssig; durch Kieselfeuchtigkeit wird er gefällt, auf Zusatz von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd erstarrt er gallertartig.

Cerasinsäure.

Metagummisäure [1]), $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Das aus den gewöhnlichen Obstbäumen, Kirschen u. s. w. ausfliessende Gummi ist ein Gemenge von dem löslichen Kalksalz der Gummisäure (Arabin) und dem nur aufquellenden Kalksalz der Metagummisäure (Cerasin), welche beide sich daher durch kaltes Wasser trennen lassen. Die Metagummisäure, aus dem Cerasin durch Behandlung des Schleims mit Salzsäure und Weingeist abgeschieden, ist nach Fremy und Gélis identisch mit der durch Wärme oder durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat aus Gummisäure entstehenden Metagummisäure.

Metagummisäure wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; bei Zusatz von etwas Alkali bilden sich aber lösliche gummisaure Salze. Kochende Salpetersäure oxydirt das Cerasin in gleicher Weise wie das Arabin.

Bassorin [2]).

Traganthin. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Findet sich in Traganthgummi (von *Astragalus verus* und *A. creticus* aus dem Orient kommend), in Bassoragummi (von gewissen Acacia-Arten abstammend), in Acajougummi, in *Gummi simarubae* und anderen Gummiarten. Man hat den in kaltem Wasser unlöslichen in warmem Wasser aufquellenden

[1]) Vergl. Guérin-Varry u. Fremy, Literatur s. S. 26. — Gélis, Compt. rend. Bd. 44, S. 144; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, S. 378. — [2]) Guérin-Varry, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 49, S. 248; Bd. 51, S. 222; Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 15, S. 297; Bd. 37, S. 338; Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 33.

Theil der genannten Gummiarten als Bassorin bezeichnet; es wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu einem krystallisirbaren nicht gährungsfähigen Zucker; Salpetersäure giebt damit hauptsächlich Schleimsäure. Mit wässerigem Kali gekocht verwandelt es sich in ein lösliches dem arabischen Gummi ähnliches und vielleicht damit identisches Gummi.

Pflanzenschleim.

Vegetabilische Gallerte [1]). — Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Ein im Pflanzenreich sehr verbreiteter dem Gummi ähnlicher Körper, der seinen Eigenschaften nach dem Bassorin nahe steht, vielleicht damit identisch ist. Er findet sich besonders in den Eibischwurzeln (von *Althaea officinalis*), den Salepwurzeln (Knollen mehrerer Orchis-Arten), dem Samen von *Plantago Psyllium*, dem Leinsamen, den Quittenkernen, der Rinde und den Blättern der Linde und Ulme; einzelne Algen, wie Knorpeltang (*Sphaerococcus crispus*) und Zuckertang (*Fucus sacharinus*), bestehen fast ganz aus solchem Schleim. Nach Frank [2]) findet sich der Pflanzenschleim in manchen Pflanzen in löslicher, in anderen in unlöslicher Form; durch die Unlöslichkeit und die organisirte Form stehen manche dem Stärkmehl und der Cellulose nahe.

Zur Darstellung des Pflanzenschleims werden Floh- oder Leinsamen oder Quittenkerne mit kaltem Wasser übergossen und öfter umgeschüttelt; die schleimige Flüssigkeit wird dann abgegossen, aufgekocht, filtrirt, etwas eingedampft, und mit Weingeist versetzt; die abgeschiedene Masse lässt man nach dem Abgiessen in etwas Wasser aufquellen und schüttelt sie dann wiederholt mit Salzsäure haltendem Weingeist, so lange noch Kalk sich löst. Nach dem Trocknen ist der Schleim eine hornartige meistens gefärbte Masse, er quillt in kaltem Wasser stark auf, ohne sich zu lösen.

Durch Zusatz von verdünnten Säuren oder Alkalien wird Quittenschleim coagulirt, der Schleim von Flohsamen wird nicht verändert. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird der Schleim dünnflüssig, und bei fortgesetzter Einwirkung soll sich Gummi und Zucker bilden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure, und nach älteren Angaben auch Schleimsäure.

Der Pflanzenschleim findet in der Medicin mehrfache Anwendung, die durch Einwirkung von kaltem oder warmem Wasser auf die genannten Pflanzenstoffe erhaltenen schleimigen Flüssigkeiten dienen zum Verdicken, Einhüllen und Suspendiren anderer Substanzen.

Evernin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}O_{14}$. Ein dem Gummi sich anschliessender Körper, von Stüde [3]) aus der *Evernia prunastri* durch Maceriren mit Natronlauge und Fällen mit Alkohol erhalten. Es ist ein

[1]) Literatur s. unter Bassorin. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 95, S. 479.
[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 131, S. 241.

gelblichweisses geruch- und geschmackloses amorphes Pulver, das in kaltem Wasser aufquillt, in warmem Wasser sich leicht löst, es ist unlöslich in Alkohol oder Aether. Es löst sich in Natronlauge und in verdünnten Säuren; Jod färbt es nicht, verdünnte Säuren wandeln es rasch in Glycose um.

Zuckerarten.

So bezeichnet man eine Reihe von Kohlehydraten, welche durch Bierhefe mehr oder weniger leicht in geistige Gährung versetzt werden; sie theilen sich den Eigenschaften und der Zusammensetzung nach in zwei Hauptgruppen: 1. Sacharose; 2. Glucose. An diese schliesst sich eine Reihe von süssschmeckenden zuckerähnlichen aber nicht gährungsfähigen Kohlehydraten an. Als Anhang kann man endlich Mannit und ähnliche Körper anreihen, die der Zusammensetzung nach freilich nicht Kohlehydrate, auch im gewöhnlichen Sinne nicht gährungsfähig sind, in sonstigem Verhalten doch den Zuckerarten ähnlich sich zeigen.

1. Sacharose. Rohrzuckergruppe: $C_{12}H_{11}O_{11}$.

Rohrzucker. Sacharose.	Melezitose.
Parasacharose.	Mycose. Trehalose.
Melitose.	Milchzucker.

Diese Zuckerarten haben getrocknet die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$; sie polarisiren rechts, werden durch Alkalien selbst in der Wärme nicht leicht verändert, durch Säuren werden sie in Glucose umgewandelt; sie reduciren das weinsaure Kupferoxyd-Kali langsam und werden durch Bierhefe langsam in Gährung versetzt.

Der Milchzucker gehört nur theilweise hierher, oder bildet den Uebergang zur folgenden Gruppe, insofern er bei 100° getrocknet die Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$, bei 130° die Formel: $C_{12}H_{11}O_{11}$ hat, und in seinem Verhalten gegen Säuren und gegen Hefe sich der Sacharose anschliesst, dagegen bei Einwirkung von Alkalien und von alkalischer Kupferlösung sich ähnlich wie Glucose verhält.

2. Glucose. Krümelzuckergruppe: $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Traubenzucker. Glucose.	Maltose.
Levulose. Fruchtzucker.	Galactose. Milchglucose.
Invertzucker.	

Diese Zuckerarten sind optisch activ; mit Ausnahme von Levulose und Invertzucker polarisiren sie rechts; sie werden durch Säuren nicht leicht verändert, Alkalien wirken dagegen rasch zersetzend darauf ein; sie reduciren die alkalische Kupferlösung meistens bald bei gewöhnlicher Temperatur, sogleich beim Erwärmen; sie werden durch Bierhefe schnell in geistige Gährung versetzt. Wie erwähnt, schliesst der Milchzucker

seinem Verhalten nach sich zum Theil den Glucosen an, und steht sonach recht in der Mitte zwischen beiden genannten Gruppen.

Vielleicht gehört der von Meissner [1]) als normaler Bestandtheil des Muskelfleisches aufgefundene Zucker der Fleischzucker hierher, er krystallisirt leichter als Dextrose, ist im Alkohol aber weniger löslich, reducirt leicht die alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd, giebt mit Salpetersäure Schleimsäure, und ist direct gährungsfähig; sein optisches Verhalten ist noch nicht bekannt.

3. Sorbingruppe: $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Sorbin.
Eucalyn.
Quercitrinzucker.
Inosit (Phaseomannit).
Scyllit (?).

Diese Körper sind nicht gährungsfähig; sie werden von Säuren und Alkalien wohl verändert, aber es werden hierbei keine gährungsfähigen Zucker gebildet; Sorbin und Quercitrinzucker reduciren die alkalische Kupferlösung.

4. Mannitgruppe: $C_{12}H_{12+m}O_{12-n}$.

Mannit, $C_{12}H_{14}O_{12}$.
Dulcit, Melampyrit, $C_{12}H_{14}O_{12}$.
Quercit, $C_{12}H_{12}O_{10}$.
Pinit, $C_{12}H_{12}O_{10}$.
Phycit, $C_{12}H_{15}O_{12}$.

Diese erst bei höherer Temperetur zersetzbaren Körper werden durch alkalische Kupferlösung nicht oxydirt, durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt, auch nicht wenn sie vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht sind. Mannit und Dulcit gähren unter Einfluss von Käse und Kreide und bilden neben Milchsäure, Buttersäure, Wasserstoffgas auch Alkohol und Kohlensäure; wahrscheinlich verhalten sich die übrigen Körper diesen ähnlich.

Rohrzucker.

Sacharose. Gewöhnlicher oder krystallisirbarer Zucker.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$. Diese Zuckerart findet sich im Pflanzenreich sehr verbreitet, reichlich besonders im Saft von *Sacharum officinarum*, von *Sorghum saccharatum*, den Stengeln des Mais, den Wurzeln von *Beta vulgaris*, dem Saft des Stammes von *Juglans alba*, *Tilia europaea*, verschiedenen Betula- und Acerarten, besonders des *Acer saccharinum*; in Früchten, Wallnüssen, Haselnüssen, Mandeln, Johannisbrod, Orangen u. a. m., in den Blüthen von Rhododendron, Cactus u. s. w. Der Zucker findet sich in den Pflanzen in einer gewissen Periode

[1]) Götting. Nachrichten. 1861. S. 206; 1862. S. 157; Chem. Centralbl. 1861. S. 968; Jahresber. 1861. S. 800; 1861. S. 512.

des Wachsthums am reichlichsten, er verschwindet dann mit der weiteren Entwicklung z. B. aus den Maisstengeln, der Rübe; die reifen Stengel von *Sorghum saccharatum* enthalten nur Rohrzucker, während das unreife Rohr nur Glucose enthält. Rohrzucker findet sich in den Früchten häufig gemengt mit Invertzucker. Der Rohrzucker tritt seltener als thierisches Product auf, so im frischen Bienenhonig, doch scheint er hier mit der Zeit in Invertzucker überzugehen; im Honig von *Polybia apicipennis*, einer unter dem Wendekreise von Amerika verbreiteten Wespe sollen Krystalle von Rohrzucker vorkommen.

Der Zucker ist seit den ältesten Zeiten bekannt; man stellt ihn hauptsächlich aus dem Zuckerrohr und aus der Runkelrübe, kleinere Mengen aus den Blüthen und dem Saft mancher Palmen, besonders in Ostindien dar, sowie für den localen Gebrauch aus dem Saft des Zuckerahorns, besonders in Nordamerika.

Der Saft des Zuckerrohrs und der aus den Zuckerrüben, einer durch Cultur ausgebildeten Varietät der *Beta vulgaris*, durch Auspressen gewonnene Saft, sind verdünnte Zuckerlösungen von verschiedener Reinheit [1]):

	100 Thle. Zuckerrohrsaft.	100 Thle Rübensaft.
Rohrzucker	20,9	10,5
Wasser	77,2	83,5
Stickstoffhaltige Substanz	0,2	1,5
Anorganische Substanz		1,0
Aschenbestandtheile . .	1,7	3,5
	100,0	100,0

Nach Icery [2]) enthält der Zuckerrohrsaft neben Rohrzucker auch erhebliche Mengen von linksdrehender Glucose; es fragt sich, ob das constant der Fall ist.

Die Gewinnung des Zuckers aus diesen Säften besteht darin, dass man sie unter Zusatz von Kalk abdampft, durch welchen Zusatz einerseits die Entstehung freier Säure verhindert wird, was die Bildung von Invertzucker zur Folge hätte, andererseits auch ein Theil der stickstoffhaltenden Substanzen gebunden wird; der schwächer oder stärker concentrirte Saft wird wiederholt mit Knochenkohle behandelt, welcher nicht allein die färbenden Bestandtheile, sondern auch manche Salze von Kali, Kalk u. s. w. abscheidet. Bei dem Eindampfen zur Krystallisation ist der Einfluss einer zu starken Hitze wegen der Bildung von Invertzucker und färbenden Stoffen besonders zu vermeiden, daher das Abdampfen zuletzt im luftverdünnten Raume erfolgt. Aus der krystallisationsfähigen

[1]) Der beim Sieden von Rohrzuckersaft sich bildende Absatz (cal) enthielt nach Péligot: 10,1 Kieselsäure; 21,2 Phosphate der Erdalkalien, 20,7 kohlensauren Kalk, 7,2 schwefelsauren Kalk, 14,7 kohlensaure Magnesia, 26,1 kohlensaures Kali.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [4] Bd. 5, S. 350; Jahresber. 1865, S. 819.

Lauge, dem Syrup, scheidet sich bei sehr langsamem Erkalten in geheizten Räumen der Zucker in grösseren Krystallen als Kandiszucker ab; bei schnellerem Erkalten sehr concentrirter Säfte in kleinen undeutlichen verwachsenen Krystallen, welche den Hutzucker bilden. Die Krystalle werden durch Abtropfen, Schleudern und Auswaschen von der Mutterlauge getrennt, um aus dieser durch weiteres Eindampfen noch mehr Krystalle, wenn auch von unreinem Zucker zu gewinnen; zuletzt bleibt die nicht mehr krystallisirende Mutterlauge die Melasse, welche ausser unkrystallisirbarem durch Umsetzung der Sacharose entstandenen Invertzucker noch bedeutende Mengen durch die Gegenwart desselben am Krystallisiren verhinderten Rohrzuckers und neben einigen Zersetzungsproducten namentlich die Aschenbestandtheile enthält. Die aus dem Zuckerrohrsaft erhaltene Mutterlauge, der indische Syrup, enthält wenig fremde Bestandtheile und hat daher einen rein süssen Geschmack, der Rübenzuckersyrup enthält dagegen viele fremde Bestandtheile, namentlich Salze, und zeigt daher einen widerlichen salzigen Geschmack. Die Trennung des krystallisirbaren Zuckers von dem unkrystallisirbaren durch Baryt soll später angegeben werden (S. 37).

Der Zucker bildet grosse monoklinometrische Prismen, Combinationen einer rhombischen Säule mit abgestumpften scharfen Seitenkanten, fast immer mit hemiëdrischen Flächen. Die Krystalle sind hart und leuchten beim Reiben besonders in der Wärme; das specifische Gewicht der Krystalle ist 1,58, des Pulvers 1,61 bei 13°. Er löst sich in $^1/_3$ kaltem und in viel weniger siedendem Wasser; die concentrirte Lösung ist dickflüssig oder syrupartig; sie hat ein specifisches Gewicht[1]) von 1,345 bei 15°; 1 Liter enthält 910,819 Grm. Zucker und 434,763 Grm. Wasser (Michel, Kraft); nach Gerlach hat sie ein specifisches Gewicht von 1,383 bei 17,5° und enthält 1037 Grm. Zucker auf 346 Grm. Wasser.

Der Zucker löst sich in der Siedhitze in 80 Thln. absolutem Alkohol und in 4 Thln. Alkohol von 0,83 specif. Gewicht, beim Erkalten der Lösung scheidet er sich krystallinisch ab, aus ersterer Lösung fast vollständig, aus letzterer grösstentheils; in wasserhaltendem Alkohol löst er sich um so leichter je schwächer dieser ist. Aether löst Zucker nicht auf, scheidet ihn auch aus der alkoholischen Lösung ab.

Das molekulare Drehungsvermögen des gelösten Zuckers ist $[\alpha] = + 73{,}84°$; dieses Vermögen wird durch Stehen oder Temperaturveränderung der Lösung nicht merkbar verändert, so lange dadurch nicht eine Umsetzung des Zuckers bedingt ist, wie bei Bildung von Säure, Schimmel u. s. w., oder bei Gegenwart sonstiger Fermente.

Der Rohrzucker enthält kein Krystallwasser, er schmilzt vorsichtig auf 160° erhitzt zu einer zähen nach dem Erkalten harten glasartigen durch-

---

[1]) Ausführliche Tabellen über das specifische Gewicht von Zuckerlösungen sind von Brix, Pohl, Payen und Gerlach gegeben (vergl. Handwörterbuch Bd. 7, S. 4 u. 5; Bd 9, S. 1075 u. 1076).

sichtigen Masse: amorpher Zucker oder Gerstenzucker, dessen specif. Gewicht = 1,509; derselbe ist hygroskopisch, leichter schmelzbar und leichter löslich in Alkohol als Kandiszucker. Oft geht der amorphe Zucker wieder in krystallinischen Zucker über, er wird dabei trübe undurchsichtig und brüchig; beim schnellen Uebergang in den krystallinischen Zustand findet Wärmeentwicklung statt. Wird Zucker längere Zeit auf 160° erhalten, so geht er ohne Veränderung der Zusammensetzung in ein Gemenge von Levulosan und Glucose über ($C_{24}H_{22}O_{22} = C_{12}H_{10}O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}$). Auf 190° bis 200° erhitzt, wird der Zucker zersetzt, es entweicht Wasser und es bildet sich Caramel: gebrannter Zucker, eine braune unkrystallisirbare Masse, $C_{12}H_9O_9$; nach Gélis [1]) aus Caramelan, $C_{24}H_{18}O_{18}$, Caramelen $3(C_{24}H_{16}O_{16}) + 3\,HO$ und Caramelin, $4(C_{24}H_{12}O_{12}) + 3\,HO$ bestehend. Das Caramelan ist leicht löslich in Wasser, in wässerigem und selbst in starkem Weingeist; Caramelen ist löslich in Wasser, aber kaum löslich in starkem Alkohol; das Caramelin ist in kaltem Wasser und in starkem Alkohol unlöslich, löst sich aber in kochendem Wasser und in wässerigem Alkohol. Das Caramelan färbt Wasser am schwächsten, das Caramelin am stärksten.

Bei der trocknen Destillation von Zucker bildet sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sumpfgas, das wässerige Destillat enthält Essigsäure, Aldehyd, Aceton und Furfurol; der sich bildende Theer enthält Furfurol, Bittermandelöl, Assamar und ähnliche Körper (Völckel). An der Luft erhitzt, entwickelt Zucker einen stechenden Geruch; bei höherer Temperatur verbrennt er mit Flamme.

Reiner Zucker trocken oder in concentrirter Lösung ist für sich sehr wenig veränderlich; in Lösung geht er unter Einfluss der in der Atmosphäre enthaltenen organischen Keime oder beim längeren Kochen leicht in Invertzucker über.

Durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird der Zucker zu Nitrozucker (s. S. 40); verdünnte Salpetersäure bildet beim Erhitzen mit Zucker Oxalsäure, Kohlensäure, Zuckersäure und Weinsäure, nach Siewert [2]) auch Cassonsäure; je nach Temperatur, Menge und Stärke der Säure bildet sich vorzugsweise eine oder die andere Säure.

Die Cassonsäure bildet einen röthlichen Syrup, sie giebt keine sauren Salze wie die Zuckersäure, der sie sonst ähnlich ist; das Barytsalz ist $2\,BaO \cdot C_{10}H_6O_{12}$.

Chlor zersetzt den Zucker leicht, es bildet sich neben Kohlensäure und Salzsäure eine braune Masse und eine unkrystallisirbare Säure.

Beim Reiben von Zuckerpulver mit trocknem Chlorkalk findet Zersetzung unter Wärmeentwicklung statt, die selbst bis zur Entzündung und Detonation sich steigern kann. Beim Erwärmen mit Chlorkalk, Kalk und Wasser bildet sich Kohlensäure, Ameisensäure, nach Schoonbrodt [3]) Chloressigsäure, Milchsäure, unter Umständen Aepfelsäure.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 52, S. 352; Jahresber. 1853. S. 497. — [2]) Jahresber. 1859, S. 548. — [3]) Compt. rend. Bd. 52, S. 107.

Concentrirte Salzsäure verkohlt den Zucker.

Eisenchlorid und Aluminiumchlorid wirken zersetzend auf Zucker, ersteres wird dabei reducirt; Zinnchlorid verkohlt ihn. Concentrirte Schwefelsäure färbt in der Kälte den Zucker braun, bei geringer Temperaturerhöhung wird die Masse schwarz unter Bildung von Ameisensäure, Kohlensäure und schwefliger Säure; beim Erhitzen tritt Verkohlung ein, indem sich Kohlensäure und hauptsächlich Kohlenoxyd entwickelt. Beim Mischen von gleichen Volumen Zuckersyrup und Schwefelsäurehydrat entsteht eine gepaarte Säure, deren wässerige Lösung stark fluorescirt und deren Barytsalz leicht löslich und amorph [1]) ist. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt den Rohrzucker schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen in Invertzucker. Aehnlich wirken andere verdünnte Mineralsäuren; viel langsamer die organischen Säuren. Durch fortgesetzte Einwirkung der verdünnten Säuren in der Wärme geht der Zucker in Glucinsäure, Apoglucinsäure und Humussubstanzen über.

Beim Erhitzen des Zuckers mit trocknem Kalihydrat bildet sich Oxalsäure und Kohlensäure, bei Gegenwart von etwas Wasser entsteht Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure; beim Erhitzen mit Natron-Kalk bilden sich zugleich Kohlenwasserstoffe, Aethylen, Propylen, Butylen; bei Destillation mit 3 bis 8 Thln. Kalk bilden sich neben Aceton und Metaceton verschiedene ölige und harzige Substanzen.

Durch wässerige Alkalien wird Rohrzucker langsamer zersetzt als Glucose, daher der Zusatz von überschüssigem Kalk zu den Zuckersäften bei der Gewinnung von Rohrzucker, um die Bildung der Invertzucker bildenden freien Säuren zu verhindern.

Die neutralen Alkalisalze wirken erst in zugeschmolzenen Glasröhren damit stark erhitzt verändernd auf Rohrzucker ein, verhindern aber leicht sein Krystallisiren. Verschiedene Metalloxyde werden aus ihren Salzen durch Alkali bei Gegenwart von hinreichend Zucker nicht gefällt, so Eisenoxyd, Kupferoxyd u. a. (s. S. 37).

Viele Metallsalze werden durch Zucker reducirt, so geben Goldchlorid, Silbersalze und Quecksilbersalze beim Erhitzen Metall; Platinchlorür giebt Platinmohr; eine heisse Lösung von saurem chromsauren Kali bildet Chromoxyd (diese Reaction wird durch die Gegenwart von selbst nur $^1/_8$ Glucose verhindert); Kupferoxydhydrat löst sich bei Gegenwart von Zucker auf Zusatz von freiem Alkali zu einer tiefblauen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Kochen erst nach längerer Zeit Kupferoxydul abscheidet; ähnlich verhält sich eine alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd; bei fortgesetztem Erhitzen von gelöstem Kupfervitriol mit Zucker scheidet sich metallisches Kupfer ab.

Zucker zersetzt sich mit trocknem Bleihyperoxyd zusammengerieben unter bis zur Entzündung steigenden Erhitzung. Er wird auch in wäs-

[1]) Chem. Centralbl. 1862, S. 378.

seriger Lösung beim Erhitzen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure oder mit Kalipermanganat oxydirt.

Ammoniak wirkt in der Wärme zersetzend auf Zucker ein, besonders leicht bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali, indem sich braune stickstoffhaltende Substanzen bilden [1]). Bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf mit Ammoniakgas behandelten Zucker entsteht ein den Albuminsubstanzen sich anschliessender Körper, von Schoonbrodt [2]) Zuckernitril $C_{24}H_{13}N_3O_9$ genannt.

Wird Rohrzucker mit Sulfhydrat von Ammonium oder Kalium im zugeschmolzenen Glasrohre auf 130° erhitzt, so bildet sich ein leichtes flüchtiges schwefelhaltendes stickstofffreies Oel von Zwiebelgeruch [3]).

Bei Einwirkung von Hefe geht der Rohrzucker ($C_{24}H_{22}O_{22}$) zuerst in Invertzucker ($C_{24}H_{24}O_{24}$) über, welcher dann die weinige Gährung erleidet; demnach ist Rohrzucker nicht direct gährungsfähig; Pasteur nimmt dagegen an, dass Rohrzucker zuerst als solcher vergähre und erst die gebildete Bernsteinsäure den noch unveränderten Zucker in Invertzucker überführe, nach ihm brauchen Rohrzucker und Glucose genau gleich viel Hefe zur Vergährung, nur findet die Vergährung bei Rohrzucker langsamer statt; 100 Rohrzucker bilden beim Gähren unter Aufnahme der Elemente des Wassers: 51,0 Alkohol, 49,1 Kohlensäure, 3,23 Glycerin, 0,62 Bernsteinsäure, 1,3 Cellulose und andere Substanzen (105,45 Theile).

Bei Gegenwart von Käse, Lab, einer thierischen Membran u. dergl., giebt mit Kreide oder kohlensaurem Natron versetzter Zucker Milchsäure; nach Pasteur ist das hier wirkende eigenthümliche Ferment ein Pilz *Penicillium glaucum*. Zuweilen tritt statt der Milchsäuregährung die schleimige Gährung ein; zuweilen Bildung von Buttersäure.

Nach Béchamp [4]) ist in vielen Schimmelpflanzen sowie in den nicht grünen Pflanzentheilen oft ein in Wasser löslicher Körper, der den Rohrzucker bei gewöhnlicher Temperatur bald in Invertzucker umgewandelt, dessen Wirkung aber durch Erhitzen auf 60° bis 70° zerstört wird.

Eine Zuckerlösung schimmelt der Luft ausgesetzt meistens leicht; hierbei bildet sich gewöhnlich Invertzucker. Jodin [5]) bemerkte, dass in einer mit Natron- und Ammoniakphosphat versetzten Zuckerlösung sich zuweilen ein optisch unwirksamer Zucker bildete, welcher alkalische Kupferlösung nicht reducirte und durch Einwirkung verdünnter Säure einen der Levulose ähnlichen, aber nicht damit identischen Zucker gab. Oder es bildete sich ein der Bierhefe ähnliches Ferment, wodurch der Rohrzucker in zwei rechtsdrehende Zucker verwandelt ward: krystallisirbare Parasacharose $C_{12}H_{11}O_{11}$, und amorphe Paraglucose $C_{12}H_{12}O_{12}$.

---

[1]) Thénard, Compt. rend. Bd. 52, S. 444; Bd. 53, S. 109; Jahresber. 1861, S. 909 und 913. — [2]) Compt. rend. Bd. 52, S. 1071; Jahresber. 1861, S. 721. — [3]) Thénard, Compt. rend. Bd. 56, S. 832; Jahresber. 1863, S. 761. — [4]) Jahresber. 1864, S. 574. — [5]) Jodin, Compt. rend. Bd. 53, S. 1252; Bd. 55, S. 720; Jahresber. 1861, S. 722; 1862, S. 473.

Die Parasacharose, $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$, ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol von 90 Proc., ihr Rotationsvermögen ist bei $10^0 = + 108^0$. Dieser Zucker fängt schon bei 100^0 an sich zu zersetzen; verdünnte Schwefelsäure verändert ihn selbst beim Erhitzen nicht merkbar; die wässerige Lösung reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali aber nur halb so viel als Glucose.

Die Paraglucose, getrocknet $= C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$, enthält lufttrocken noch 4 HO, welche bei 100^0 fortgehen; sie ist hygroskopisch, leicht löslich; das Rotationsvermögen ist ungefähr $= + 40^0$. Dieser Zucker zersetzt sich bei 100^0; er reducirt aus der alkalischen Kupferlösung 14 Atom Kupferoxyd (wie Milchzucker), nach dem Kochen mit verdünnter Säure eine grössere Menge.

Der Rohrzucker verbindet sich zum Theil direct mit den Basen; die Verbindungen mit Alkalien sind in Wasser löslich, die mit Erdalkalien sind löslicher in kaltem als in heissem Wasser, zum Theil fast unlöslich in letzterem. Diesen Umstand hat Dubrunfaut benutzt, um durch Erhitzen der Melasse mit überschüssigem Baryt oder Kalk den darin enthaltenen krystallisirbaren Rohrzucker in eine unlösliche Verbindung überzuführen, während der Invertzucker-Baryt oder -Kalk in Lösung bleibt; durch Kohlensäure lässt sich der Kalk leicht vom Zucker trennen. Mit den schweren Metalloxyden bildet Rohrzucker unlösliche Verbindungen, die aber mit Alkalien im überschüssigen Alkali lösliche Doppelverbindungen geben; so bildet Eisenoxyd mit überschüssigem Zucker und Alkali eine rothbraune, Kupferoxyd eine tiefblaue Lösung. Wird Zucker mit einem Eisen- Kupfer- oder Uransalz und freiem Kali versetzt und die Lösung der Dialyse unterworfen, so geht die Säure und das Kali leicht hindurch und es bleibt eine aus Zucker und Metalloxyd bestehende Lösung, die durch Erhitzen oder auf Zusatz von Säuren oder Salzen leicht gallertartig sich abscheidet.

Zucker-Kali, $KO.C_{12}H_{11}O_{11}$, wird durch Fällen von Zucker aus alkoholischer Lösung durch Kalilauge als gelatinöser Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen mit Weingeist fester wird. Das Zuckerkali ist meist zerreiblich, schmeckt nicht süss, wird durch Kohlensäure zersetzt; die wässerige Lösung hat ein schwächeres Rotationsvermögen als der Zucker für sich.

Zucker-Natron, $NaO.C_{12}H_{11}O_{11}$, verhält sich ganz wie die Kaliverbindung.

Zucker-Baryt, $BaO.C_{12}H_{11}O_{11}$, wird beim Kochen von concentrirtem Barytwasser mit Zuckerlösung als krystallinischer Niederschlag erhalten. Es bildet der Borsäure ähnliche Blättchen, schmeckt ätzend alkalisch, ist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol, wird durch Kohlensäure zersezt. Dubrunfaut hat auf die Unlöslichkeit von Zucker-Baryt in der Siedhitze einen Vorschlag gegründet, den Rohrzucker der Melasse von Invertzucker zu trennen (s. oben).

Zucker-Kalk. Kalk giebt mit Zucker verschiedene Verbindungen;

die bei grösserem Gehalt an Zucker in Wasser löslich sind, während die mehr basischen Verbindungen besonders in der Siedhitze unlöslich sind. Die Bildung von löslichem Zucker-Kalk ist der Grund, dass Kalk sich leichter in Zuckerwasser als in reinem Wasser löst. Die Menge des gelösten Kalkes hängt ab von der Dichtigkeit und der Temperatur der Zuckerlösung; auf 100 Thle. Zucker lösen sich nach Soubeiran 25 Thle. Kalk, nach Ure und Osann 50 bis 55 Thle. Nach Dubrunfaut lösen sich auf 100 Thle. Zucker in mindestens dem 6fachen Wasser gelöst bei 0° etwa 32 Thle., bei der Siedhitze etwa 4 Thle. Kalk; diese Zahlen entsprechen 2, resp. 1/4 At. Kalk auf $C_{12}H_{11}O_{11}$. — Nach Péligot[1]) enthält die mit Kalk gesättigte concentrirte Zuckerlösung 3 CaO : $C_{24}H_{22}O_{22}$ (19,7 Kalk auf 80,3 Zucker), oder 8 CaO : 3 $C_{24}H_{22}O_{22}$ (18 Kalk auf 82 Zucker); in verdünnten Lösungen 4 CaO : 3 $C_{24}H_{22}O_{22}$ (9,8 Kalk auf 90,2 Zucker).

Die Zucker-Kalklösung schmekt bitter alkalisch, beim Erhitzen gerinnt die nicht zu verdünnte Lösung kleisterartig, wird aber beim Erkalten oder auf Zusatz von Zucker wieder klar. Kohlensäure scheidet aus der Lösung allen Kalk ab, wobei unveränderter Rohrzucker in Lösung bleibt. Die wässerige Lösung von Zucker-Kalk löst viele Metalloxyde[2]), und etwas frisch gefällten kohlensauren und phosphorsauren Kalk.

Es sind folgende Verbindungen von Zucker-Kalk dargestellt:

1) Neutraler Zucker-Kalk, $CaO \cdot C_{12}H_{11}O_{11}$, bildet sich beim Fällen einer Lösung von Kalkmilch in Zuckerlösung mit Weingeist. Der weisse Niederschlag ist nach dem Trocknen spröde harzartig, ist leicht löslich in kaltem Wasser; beim Sieden der Lösung scheidet sich dreifachbasisches Kalksalz ab, welches sich auf Zusatz von Zucker wieder löst.

2) Anderthalbfach-basischer Zucker-Kalk, $3CaO \cdot C_{24}H_{22}O_{22}$, bleibt beim Verdampfen des Filtrats von überschüssigem Kalk in verdünnter Zuckerlösung als amorphe Masse; aus der kalt bereiteten Lösung scheidet sich beim Erhitzen ein basisches Salz ab.

3) Zweifach-basischer Zucker-Kalk, $4CaO \cdot C_{24}H_{22}O_{22} + HO$, wird aus einer wässerigen Lösung von Zucker mit überschüssigem Kalk durch Alkohol gefällt. Er löst sich in etwa 33 Thln. reinem kaltem Wasser, aber leicht bei Zusatz von Zucker.

4) Dreifach-basischer Zucker-Kalk, $3CaO \cdot C_{12}H_{11}O_{11}$. Diese Verbindung scheidet sich aus einer mit überschüssigem Kalk dargestellten Zuckerlösung beim Erhitzen in Massen wie geronnenes Eiweiss ab. Sie löst sich nur schwierig in kaltem Wasser, beim Erhitzen der Lösung scheidet sie sich wieder ab; sie löst sich leichter in Zuckerwasser.

Boivin und Loiseau[3]) erhielten ein Sacharat = $2CaO \cdot C_{12}H_{11}O_{11}$ durch wiederholte Einwirkung von Zucker auf überschüssigen Kalk bei 0°, oder durch Behandlung des dreibasischen Salzes mit Zucker und Kalk,

---

[1]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 54, S. 383; vergl. Berthelot, Ebend. Bd. 46, S. 176. — [2]) s. Bodenbender, Jahresber. 1865, S. 600. — [3]) Compt. rend. Bd. 59, S. 1073; Bd. 60, S. 164 u. 454; Annales de chim. et de phys. [4] Bd. 6, S. 203; Jahresber. 1864, S. 572; 1865, S. 599.

oder indem sie eine Kalk-Zuckerlösung mit Alkohol von 65 Proc. in der Kälte fällen. Durch heisses Wasser wird es zerlegt in dreibasisches Salz und freien Zucker.

Zucker-Strontian und Zucker-Magnesia bilden sich durch Lösen der betreffenden Oxyde in Zuckerwasser.

Zucker-Eisenoxydul $FeO . C_{12} H_{11} O_{11}$. Metallisches Eisen löst sich bei Luftzutritt in Zuckerwasser; die rothbraune Lösung giebt beim Abdampfen amorphes Zucker-Eisenoxydul. Eisenoxydhydrat wird von wässerigem Zucker-Kalk gelöst, zugleich aber reducirt, beim Verdunsten der Lösung bleibt das Doppelsalz: $FeO . 2 CaO . C_{12} H_{11} O_{11} + 3 HO$.

Auch metallisches Blei löst sich bei Luftzutritt in wässeriger Zuckerlösung.

Ein basisches Zucker-Bleioxyd $2 PbO . C_{12} H_{10} O_{10}$ (bei 100° getrocknet) bildet sich durch Digeriren von Zuckerlösung mit Bleioxyd, oder beim Fällen von Zucker mit Bleizuckerlösung und Ammoniak. Der Niederschlag ist unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, löst sich in kochendem Wasser, beim Erkalten krystallisirt es in Warzen oder nadelförmigen Krystallen.

Dreibasisches Bleisalz $3 PbO . C_{12} H_8 O_8$ bildet sich, wenn eine Lösung von Zucker und Bleizucker mit Kali oder Natron versetzt wird, wobei ein Ueberschuss eines jeden der Gemengtheile zu vermeiden ist. Der weisse Niederschlag ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in heissem Wasser, aber leicht löslich in überschüssigem Bleiacelot, in Kalilauge, so wie in Zuckerlösung. Aus letzterer Lösung scheidet sich beim Stehen krystallinisches $2 PbO . C_{12} H_9 O_9$ ab (Boivin und Loiseau).

Zucker-Kupferoxyd. Metallisches Kupfer löst sich bei Luftzutritt langsam in Zuckerlösung; kohlensaures Kupfer löst sich leicht in Zuckersyrup; aus einer concentrirten Lösung von Zucker und Kupfervitriol scheidet sich beim Stehen ein blauweisser Niederschlag ab: $CuO . SO_3 + C_{12} H_{11} O_{11} + 4 HO$.

Kupferoxydhydrat löst sich auf Zusatz von Kali leicht in Zuckerwasser, beim Verdampfen bleibt eine blaue terpentinartige Masse, vielleicht $CuO . KO . 2 C_{24} H_{22} O_{22}$.

Zucker-Kupferoxyd-Kalk $2 CuO . 2 CaO . C_{12} H_{11} O_{11} + 3 HO$ wird beim Verdampfen der Lösung von Kupferoxyd in Zucker-Kalk in luftbeständigen Krystallen erhalten, die sich in kaltem Wasser mit blauer Farbe lösen, und beim Erhitzen der Lösung sich in blauen beim Erkalten sich wieder lösenden Flocken abscheiden.

Zucker-Chlornatrium $NaCl . C_{24} H_{22} O_{22}$, nach Péligot $NaCl . C_{24} H_{21} O_{21}$. Aus der Mutterlauge einer Lösung von 1 Thl. Kochsalz und 4 Thln. Zucker in Wasser scheidet sich diese Verbindung in kleinen scharfkantigen Krystallen ab, die süss und zugleich salzig schmecken und sehr zerfliesslich sind (Péligot).

Zucker-Borax $NaO . 2 BO_3 + 3 C_{12} H_{11} O_{11} + 5 HO$ bildet sich beim Verdunsten einer Lösung von Borax in Zuckerwasser, oder durch

Fällen der Lösung mit Alkohol. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser.

Nitrozucker. Salpetersäure-Zucker, Knallzucker, Nitrosacharose. Nach Sobrero $C_{24}H_{18}O_{18}.4NO_5$; oder $C_{24}H_{18}(NO_4)_4O_{22}$. Wird erhalten, wenn man 1 Thl. Zucker in der Kälte in ein Gemenge von 1 Thl. Salpetersäure (von 1,5) und 2 bis 3 Thln. Vitriolöl allmälig einträgt; die abgeschiedene Masse wird mit kaltem Wasser abgewaschen.

Der Nitrozucker ist ein weisses geruchloses Harz, welches bei 20° schmilzt, es löst sich nicht in kaltem und langsam in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, Aether und in fetten Oelen. Es explodirt durch den Schlag, und verbrennt beim Erhitzen. Durch längeres Kochen mit Wasser, sowie beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat oder mit Kalilauge wird es zersetzt.

Die beim Erhitzen von Rohrzucker mit Essigsäure, Buttersäure u. s. w. entstehenden Verbindungen enthalten Glucose.

Der Rohrzucker unterscheidet sich durch Zusammensetzung, physikalisches und chemisches Verhalten wesentlich von den Glucosen; er wird leicht durch Säuren, Glucose leicht durch Alkalien zersetzt. Rohrzucker wird durch concentrirte Schwefelsäure schnell verkohlt; Glucose bildet damit eine gepaarte Verbindung. Rohrzucker reducirt leicht eine siedende concentrirte Lösung von Kalibichromat, wirkt auf weinsaures Kupferoxyd-Kali aber auch in der Hitze nur langsam ein; Glucose reducirt nicht das chromsaure Salz und hindert dem Rohrzucker beigemengt dessen reducirende Wirkung; dagegen reducirt sie leicht das weinsaure Kupferoxyd-Kali besonders in der Wärme, und reducirt weiter bei Gegenwart von Alkali leicht Wismuthoxyd und Indigo.

Zur quantitativen Bestimmung von Rohrzucker in reinen wässerigen Lösungen dient das specifische Gewicht derselben (vergl. S. 33). Um in Pflanzenstoffen, z. B. Zuckerrohr, Runkelrüben u. dergl. den Zucker zu bestimmen, zieht man sie mit kochendem Alkohol von 0,82 specifischem Gewicht aus, und bestimmt durch Abdampfen den Rückstand. Wird der Rohrzucker zuerst durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Invertzucker verwandelt, so kann die Menge desselben leicht durch Titriren mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali[1]) bestimmt werden: 100 Zucker reduciren 729,53 krystallisirten Kupfervitriol, oder bilden 209,06 Kupferoxydul. — Bei der Gährung von Rohrzucker durch Hefe bilden sich aus 100 Grm. Rohrzucker 49,1 Grm. trockne Kohlensäure (s. S. 36), wonach sich die Quantität des Zuckers auch annähernd bestimmen lässt, wenn man bei einem zweiten Versuch die von der Hefe allein entwickelte Kohlensäure bestimmt, um sie in Rechnung bringen zu können. Häufig findet die Bestimmung des gelösten Rohrzuckers durch die optische Probe statt; 1 CC. Lösung enthält $x = \frac{a}{73{,}84\,.\,l}$ Grm. Zucker, wo a die beobachtete Drehung, und l die Länge der beobachteten

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 75.

Schicht Zuckerlösung in Decimeter ist. Bei dem gebräuchlichen Soleil'schen Sacharimeter entsprechen 100 Theilstriche der Scala der durch eine Quarzplatte von 0,001 Meter hervorgebrachten Rotation; die gleiche Drehung wird auch durch eine 0,200 Meter lange Schicht Zuckerlösung hervorgebracht, welche in 100 CC. Lösung 16,471 Grm. Rohrzucker enthält. Nimmt man daher 16,471 Grm. der zu prüfenden Substanz zu 100 CC. Lösung, so giebt die Ablesung direct den Procentgehalt an Rohrzucker. Enthält die zu untersuchende Substanz noch andere durch Säuren nicht veränderliche Zuckerarten, Glucose u. s. w., so wird zuerst das Rotationsvermögen der unveränderten Substanz, dann das Rotationsvermögen nach Behandlung mit Säuren bestimmt [1]).

Melitose.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$; krystallisirt: $C_{24}H_{22}O_{22} + 6HO$. Dieser Zucker ward 1843 von Johnston [2]) in der Manna von verschiedenen Eucalyptus-Arten von Van-Diemens Land beobachtet, später von Berthelot [3]) zuerst genauer untersucht. Der wässerige Auszug der Manna giebt beim Eindampfen die Melitose, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser in feinen verfilzten Nadeln, aus Weingeist in kleinen gut ausgebildeten farblosen Krystallen erhalten wird: $C_{24}H_{22}O_{22} + 6HO$; sie schmecken schwach süss, lösen sich in etwa 9 Thl. kaltem, leicht in siedendem Wasser, und sind auch in siedendem Alkohol etwas löslich; das Rotationsvermögen ist für $C_{24}H_{22}O_{22} = + 102^0$. Die Krystalle verlieren bei 100^0 $^2/_3$ des Krystallwassers, bei 130^0 geht der letzte Theil desselben fort. Bei stärkerem Erhitzen zeigt sich vor dem Verkohlen der Geruch nach Caramel.

Die Melitose giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure neben viel Oxalsäure etwas Schleimsäure. Sie wird durch Kochen mit verdünnten Alkalien oder Barytwasser nicht verändert, und reducirt nicht die alkalische Kupferlösung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in gährungsfähige Glucose ($C_{12}H_{12}O_{12}$) und nicht gährungsfähiges Eucalyn ($C_{12}H_{12}O_{12}$) gespalten. Dieselbe Spaltung bringt Hefe hervor, indem zugleich die Glucose in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, während das Eucalyn unverändert in Lösung bleibt. Durch Versetzen der Flüssigkeit mit starkem Alkohol und Eindampfen des Filtrats wird das Eucalyn als schwach süsser Syrup erhalten; im Vacuum getrocknet $= C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$; bei 100^0 geht das Wasser fort; das moleculare Drehungsvermögen ist etwa $= + 65^0$. Das Eucalyn verwandelt sich bei 200^0 C. in eine schwarze unlösliche Masse; es giebt mit Salpeter-

[1]) Clerget giebt eine genaue Beschreibung des Verfahrens: Bulletin de la Société d'encour. Oct. 1846, p. 549; Dingler's Polyt. Journ. Bd. 104, S. 344.

[2]) Phil. Mag. Journ. Bd. 23, S. 14; Journ. für prakt. Chemie. Bd. 29, S. 485. — [3]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 46, S. 66; Chem. Centralbl. 1855, S. 699; Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 108, S. 122; Jahresber. 1855. S. 673.

säure Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure verkohlt es; es reducirt die alkalische Kupferlösung nicht, ist nicht gährungsfähig, und wird auch durch Behandeln mit Säuren nicht in Glucose verwandelt.

Melezitose.

Lärchenzucker. Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$. Sie findet sich in der von Pinus Larix abstammenden Manna von Briançon, ward von Bonastre[1]) beobachtet, von Berthelot[2]) untersucht.

Die Melezitose wird durch Auskochen der Manna von Briançon mit Alkohol erhalten, sie bildet kleine harte glänzende Krystalle, die süss schmecken, leicht in Wasser, aber kaum in kaltem wenig selbst in kochendem Weingeist sich lösen, und in Aether unlöslich sind. In wässeriger Lösung ist das Polarisationsvermögen $= + 94^0$. Die Krystalle ($C_{24}H_{22}O_{22} + 2\,HO$) verwittern an der Luft; beim Erwärmen verlieren sie 4 Proc. Wasser, bei 200° werden sie zersetzt. Verdünnte Salpetersäure giebt mit Melezitose Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Glucose verwandelt; diese Umsetzung erfolgt langsamer als die des Rohrzuckers, aber rascher als die der Trehalose. Wässerige Alkalien verändern Melezitose nicht; sie reducirt auch nicht die alkalische Kupferlösung; mit Bierhefe gährt sie langsam, zuweilen gar nicht. Die Melezitose verhält sich dem Rohrzucker ausserordentlich ähnlich; die Bildung wasserhaltender Krystalle, das verschiedene Rotationsvermögen und die langsamere Umsetzung durch Säuren oder Hefe unterscheiden sie.

Mycose.

Mutterkornzucker. Trehalose. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$; krystallisirt $C_{24}H_{22}O_{22} + 4\,HO$. Dieser Zucker ward zuerst von Wiggers[3]) 1838 im Mutterkorn beobachtet, von Mitscherlich[4]) 1857 näher untersucht und Mycose genannt; Berthelot zog 1857 aus der Trehala-Manna aus Syrien (den Cocons der Larve einer dem Kornwurm verwandten Coleoptere, *Larinus nidificans*, welche auf Echinops persica lebt) einen eigenthümlichen darin enthaltenen Zucker die Trehalose, die er zuerst von der Mycose verschieden hielt, nachher aber damit identisch erklärte. Mycose findet sich auch im Hollunderschwamm (*Fungus Sambuci*)[5]), vielleicht noch in anderen Schwämmen.

Die Mycose bildet glänzende rhombische Krystalle von stark süssem Geschmack. Die Krystalle schmelzen rasch auf 100° erhitzt und bilden

[1]) Journ. de Pharm. Bd. 19, S. 443 et 626; Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 10, S. 237. — [2]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 46, S. 86; Bd. 55, S. 282; Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 120; Jahresber. 1858, S. 488.

[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 1, S. 129. — [4]) Bericht d. Berl. Akad. 1857, S. 469: Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 15. — [5]) Stickel, Archiv der Pharm. [2] Bd. 119, S. 242; Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 544.

beim Erkalten eine glasartige Masse; die wasserfreie Mycose schmilzt noch nicht bei 180°. Sie löst sich leicht in Wasser und krystallisirt aus der syrupartigen Lösung erst bei längerem Stehen. Sie löst sich kaum in kaltem, leichter in kochendem Weingeist, ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung zeigt die Rotation (für $C_{12}H_{13}O_{13}$) $[\alpha] = + 192{,}5^0$ nach Mitscherlich; 199° nach Berthelot [1]).

Der wässerige Auszug von Secale cornutum wird mit Bleiessig gefällt, darauf das Filtrat nach Fällung des Blei durch Schwefelwasserstoff zur Syrupsconsistenz verdampft; die hier sich abscheidenden Krystalle werden mit Alkohol abgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt [2]).

Aus der Trehalamanna wird die Trehalose durch Ausziehen mit heissem Weingeist und Abdampfen des Filtrats erhalten; die Krystalle werden mit kaltem Weingeist abgewaschen und aus kochendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Mycose zersetzt sich beim Erhitzen über 200°; giebt mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure, keine Schleimsäure; mit concentrirter Salpetersäure giebt sie eine explosible Nitroverbindung; concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie; durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie Glucose; kochende Alkalien und eine alkalische Lösung von Kupferoxyd wirken nicht verändernd; Hefe bringt nur langsam und unvollständige Weingährung hervor. Essigsäure, Buttersäure und Benzoësäure bilden mit Trehalose erhitzt Verbindungen, welche von den analogen Verbindungen mit Glucose nicht zu unterscheiden sind. Auf Zusatz von Bierhefe vergährt Mycose nur sehr langsam und unvollständig; während die aus Mycose durch Einwirkung von Säuren erhaltene Glucose rasch und vollständig vergährt.

Die Mycose zeigt in manchen Eigenschaften, so in dem Verhalten beim Erhitzen und gegen Hefe sich dem Rohrzucker ähnlich.

Milchzucker.

Lactose. Zusammensetzung des bei 140° getrockneten Zuckers: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$; der krystallisirte lufttrockne Milchzucker ist $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$, hat also die Zusammensetzung wie Glucose [3]). Dieser Zucker wurde schon 1619 von Fabrizio Bartholetti aus den Molken dargestellt, er ist bis jetzt nur in der Milch der Säugethiere gefunden.

Der Milchzucker bildet weisse rhombische hemiëdrische harte Krystalle von 1,54 specifischem Gewicht; sie knirschen zwischen den Zähnen, schmecken sandig und schwach süsslich, und lösen sich in 6 Thln. kaltem oder 2 Thln. kochendem Wasser, aus der concentrirten wässerigen Lösung

---

[1]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 55, S. 272 et 291; Jahresber. 1858, S. 486; Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 118; Bd. 109, S. 34. — [2]) 1000 Grm. Mutterkorn giebt etwa 1 Grm. Mycose. — [3]) Krause und Städeler, Pharm. Centralbl. 1854, S. 936; Jahresber. 1854, S. 746.

scheiden sich aber Krystalle erst wieder ab, wenn der Gehalt an Zucker 21 bis 22 Proc. beträgt. Der Zucker ist unlöslich in Alkohol und Aether. In wässeriger Lösung ist das Drehungsvermögen des Milchzuckers (für $C_{12}H_{11}O_{11}$) $[\alpha] = + 59{,}3^0$; eine frisch bereitete Lösung hat eine etwa $^8/_5$mal so starke Rotation, diese geht aber in der Kälte langsam, in der Hitze rasch auf $+ 59{,}3^0$, und bleibt hier constant; unter Einfluss von Säuren nimmt die Rotation etwa um $^1/_3$ zu, weil sich Galactose bildet [1]).

Zur Darstellung von Milchzucker aus Milch wird die nach Abscheidung des Caseins mittelst Lab oder etwas Schwefelsäure oder Essigsäure bleibende Molke zur Syrupsdicke verdunstet, worauf beim längeren Kochen Milchzucker krystallisirt, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle, oder durch mehrfaches Fällen aus wässeriger Lösung mit Alkohol gereinigt wird.

Der Milchzucker verändert sich nicht bei 100° C., erst bei anhaltendem Erhitzen auf 140° bis 145° verliert er das Krystallwasser; bei 160° färbt er sich ohne zu schmelzen gelb; bei 175° bildet sich neben Galactose (s. S. 46) Lactocaramel $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$, eine dunkelbraune spröde glänzende Masse, welche sich leicht in Wasser löst und durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt wird [2]). Eine Auflösung von Milchzucker färbt sich nach Hoppe schon bei 105° bis 110°, indem bei Gegenwart von Sauerstoff dieser absorbirt und etwas Kohlensäure entwickelt wird. Mit wässeriger Salpetersäure gekocht, giebt Milchzucker zuerst Schleimsäure, später Oxalsäure, etwas Zuckersäure, Traubensäure und Weinsäure [3]). Mit Chromsäure destillirt giebt die Lactose Aldehyd. Ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst den Milchzucker, auf Zusatz von Wasser fällt Nitrolactose, welche Verbindung aus Alkohol in perlglänzenden Blättchen krystallisirt, die beim Erhitzen (nach Reinsch schon bei 75°, nach Vohl noch nicht bei 100° verpuffen) [4]).

Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure färben und zersetzen den Milchzucker; verdünnte Säuren verwandeln ihn beim Kochen in Galactose.

Alkalien bräunen den Milchzucker bei längerer Einwirkung oder in der Wärme; beim Erhitzen mit Kalihydrat giebt er Oxalsäure.

Kupferoxydhydrat giebt bei Zusatz von freiem Alkali mit Milchzuckerlösung eine klare dunkelblaue Flüssigkeit, wie sie ähnlich aus gelöstem Kupfervitriol auf Zusatz von Glucose und Alkali erhalten wird. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich Kupferoxydul ab; 1 Atom Milchzucker reducirt hierbei 7 bis 8 Atom Kupferoxydsalz je nach Dauer des Kochens [5]). Durch Oxydation mittelst alkalischer Kupferlösung bilden sich aus Lactose zwei syrupartige Säuren die Galactinsäure und

---

[1]) Compt. rend. Bd. 42, S. 228, 347; Journ. für prakt. Chem. Bd. 68, S. 422 u. 427. — [2]) Lieben, Chem. Centralbl. 1856. S. 548. — [3]) Liebig, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 113, S. 1. — [4]) Reinsch, Jahrb. für prakt. Pharm. Bd. 18, S. 102; Vohl, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 70, S. 368; Béchamp, Compt. rend. Bd. 51, S. 258. — [5]) Vergl. Rigaud, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 264; Fehling: Ebend. Bd. 104, S. 79.

Pectogalactinsäure [1]), deren Salze auch unkrystallisirbar sind. Die Galactinsäure ist wasserfrei wahrscheinlich $2\,HO.C_{14}H_3O_7$; die Salze der Alkalien sind leicht löslich und werden durch die schweren Metallsalze gefällt. Die Pectolactinsäure soll wasserfrei $2\,HO.C_{16}H_6O_{10}$ sein, die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist; sie reduciren die alkalische Kupferlösung.

Milchzucker reducirt bei Zusatz von Alkali die Quecksilber- und Silbersalze zu Metall, aus einer verdünnten Lösung von Silberoxyd-Ammoniak scheidet sich auf Zusatz von Milchzuckerlösung das Silber als Silberspiegel ab (Versilbern von Glas) [2]).

Durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von 1 Milchzucker mit 1 Thl. Brom und 10 Thln. Wasser auf 100° C. bildet sich Lactonsäure oder Isodiglycoläthylensäure, $C_{12}H_{10}O_{12}$, eine in Nadeln krystallisirende Säure, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löst, die wässerige Lösung hat das Drehungsvermögen $[\alpha] = -25$. Die Säure reducirt die alkalische Kupferlösung und giebt mit amoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Die Lactonsäure giebt mit Natron ($NaO.C_{12}H_9O_{11} + 6\,HO$), mit Ammoniak ($NH_4O.C_{12}H_9O_{11} + 2\,HO$) und Kalk ($CaO.C_{12}H_9O_{11} + 7\,HO$ lufttrocken) lösliche und krystallisirbare Salze. Das Cadmiumsalz $CdO.C_{12}H_9O_{11}$ ist in Wasser in der Kälte schwer, und auch beim Erhitzen wenig löslich; Blei- ($PbO.C_{12}H_9O_{11} + 4\,PbO$) und Silbersalz werden durch Fällung erhalten, das letztere bräunt sich schon am Licht [3]).

Bei Zusatz von grösserer Menge Hefe zerfällt der Milchzucker in Alkohol und Kohlensäure; ob unmittelbar [4]), oder mittelbar indem zuerst Galactose entsteht, darüber sind die Ansichten getheilt; Käse oder Kleber bringen bei 15° bis 20° die alkoholische Gährung hervor, es bildet sich zuerst aber etwas Milchsäure; bei gleichzeitigem Zusatz von Kreide bildet sich hauptsächlich Milchsäure und Buttersäure, immer aber zugleich etwas Alkohol besonders in sehr verdünnter Lösung. Die Milch enthält auch im frischen Zustande ein die Gährung derselben einleitendes Ferment, welches bei 130° zerstört wird, bei Einwirkung der Luft sich aber wieder bildet. Gewaschener Kalbsmagen und das Gewebe des Pankreas verwandeln den gelösten Milchzucker in Milchsäure und Alkohol um; Magensaft soll ihn nicht verändern.

Der Milchzucker verbindet sich mit Basen in verschiedenen Verhältnissen; diese Verbindungen haben ein schwächeres Rotationsvermögen als der Milchzuker für sich; wirken die Basen nicht zu lange und in nicht zu hoher Temperatur ein, so bleibt der Milchzucker unverändert; er giebt hier Verbindungen $3\,KO.C_{12}H_{11}O_{11}$; $3\,NaO.C_{12}H_{11}O_{11}$. Mit Kalk bildet Milchzucker eine lösliche $CaO.C_{12}H_{11}O_{11}$, und eine unlösliche

[1]) Bödecker und Struckmann, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 100, S. 264. — [2]) Liebig, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 98, S. 132.

[3]) Hlasiwetz und Barth, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 281; Bd. 122, S. 96. — [4]) Luboldt, Journ. für prakt. Chem. Bd. 77, S. 282.

basische Verbindung (Dubrunfaut); durch Lösen von Milchzucker in wässerigem Alkali und Fällen mit Alkohol erhielt Brendecke[1]) $NaO . C_{24}H_{23}O_{23}$; $3BaO . C_{24}H_{23}O_{23}$.

Mit Chlornatrium scheint sich Milchzucker nicht zu verbinden. Mit Weinsäure erhitzt bildet Milchzucker zwei Säuren, in denen Berthelot die Existenz von Galactose annimmt, aus $C_{12}H_{11}O_{11}$ und $4\,At . C_8H_6O_{12}$ derivirt die Galactosotetraweinsäure, $6\,HO . C_{44}H_{24}O_{48}$; aus $3\,At . C_{12}H_{11}O_{11}$ und $4\,At . C_8H_6O_{12}$ ist die Trigalactosotetraweinsäure: $4\,HO . C_{68}H_{42}O_{66}$ entstanden. Diese Säuren reduciren das Kupferoxyd in alkalischer Lösung[2]).

Galactose.

Milchglucose. Lactose von Pasteur. Mucoglucose[3]).

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Dieses Umwandlungsproduct des Milchzuckers ward früher für Traubenzucker gehalten; von Erdmann und besonders Pasteur aber als eigenthümlich erkannt. Die Galactose bildet sich bei Einwirkung von Säuren auf Milchzucker; man erhält sie beim Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren mit Kreide und Verdunsten des Filtrats zum Syrup. Sie krystallisirt in warzenförmigen aus mikroskopischen Säulen bestehenden Massen leichter als Glucose; sie löst sich leicht in Wasser, ist fast unlöslich in Alkohol; in frisch bereiteter wässeriger Lösung von $+\,15^0$ ist das Rotationsvermögen $[\alpha] = +\,139{,}6^0$; fällt aber allmälig, beim Erhitzen sogleich, auf $+\,83{,}22^0$.

Die Galactose giebt mit Salpetersäure doppelt so viel Schleimsäure als Milchzucker; sie reducirt die alkalische Kupferlösung in gleichem quantitativen Verhältniss wie Glucose; sie ist direct gährungsfähig; unterbricht man die Gährung, so findet sich noch unveränderte Galactose in Lösung; bei der Gährung bildet sich neben Alkohol und Kohlensäure auch Glycerin und Bernsteinsäure[4]).

---

[1]) Archiv der Pharm. Bd. 79, S. 88. — [2]) Berthelot, Chimie organ. Bd. 2, S. 296. — [3]) Pasteur, Compt. rend. Bd. 42, S. 347; Annales de chim. et phys. [3] Bd. 58, S. 306; Erdmann, Jahresber. 1855, S. 673; Berthelot, Chim. organ. Bd. 2, S. 248; Dubrunfaut, Compt. rend. 42, S. 231.

[4]) Bouchardat gab zuerst an (Dumas' Traité de chimie Bd. VI. S. 271), dass der durch verdünnte Säure aus Milchzucker entstehende Zucker identisch sei mit dem aus Gummi in ähnlicher Weise erhaltenen; er führt an, dass der so dargestellte Zucker alle Eigenschaften, auch das gleiche Rotationsvermögen wie Traubenzucker habe, aber mit Salpetersäure behandelt nur $^1/_3$ so viel (*en proportion trois fois moins considerable*) Schleimsäure gebe als dieser, daher der Name Mucoglucose. Danach erscheint die Behauptung von Berthelot, Bouchardat habe zuerst Galactose als eigenthümlich erkannt, wenig begründet.

Glucose.

Glycose. Dextrose. Krümelzucker. Traubenzucker. Honigzucker. Stärkezucker. Harnzucker. Obstzucker. Lumpenzucker. Fruchtzucker (zum Theil).

Zusammensetzung: bei 100° getrocknet $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$; lufttrocken $C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$ oder $C_{24}H_{24}O_{24} + 4\,HO$. Lowitz unterschied 1792 zuerst als eigenthümlich den Zucker des Honigs, Proust 1802 den Zucker des Traubensaftes; Kirchhoff stellte 1811 zuerst Stärkezucker dar, und Braconnot verwandelte 1809 zuerst die Cellulose in Zucker (Lumpenzucker); Dubrunfaut[1]) zeigte, dass die als Krümelzucker bezeichneten Körper nicht alle identisch seien, sondern manche Unterschiede und besonders im optischen Verhalten constante Verschiedenheit zeigen.

Glucose findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich, aber auch im Thierreich. Sie findet sich in vielen Pflanzensäften besonders in den süssen Früchten namentlich im Traubensafte, meistens begleitet von Levulose (als Invertzucker) und häufig neben etwas Rohrzucker; Glucose überzieht oft die trocknen Früchte wie Rosinen u. a. m.; im Honigthau der Linde und in der Eschen-Manna findet sich Glucose ohne Levulose; Buiguet nimmt an, dass in den meisten Früchten die Glucose nebst den anderen Zuckerarten erst durch Umwandlung von Rohrzucker entstanden ist. Die Glucose findet sich normal vielfach im Thierkörper in geringer Menge, so in der Leber und anderen Geweben, im Blut, Chylus, in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit, im gesunden Harn des Menschen und auch der ausschliesslich mit Fleisch gefütterten Thiere; in grosser Menge (bis über 500 Gramm in dem Harn von 24 Stunden) findet sie sich im Harn bei Diabetes mellitus. — Glucose findet sich in grosser Menge im Bienenhonig.

Viele Verbindungen geben bei ihrer Zersetzung durch Spaltung Glucose (s. Glucoside) oder ähnliche Zuckerarten. Verschiedene Pflanzen- und Thierstoffe liefern durch Umsetzung Glucose, so namentlich die Kohlehydrate: Cellulose, Stärkmehl, Glykogen u. s. w., und die anderen Zuckerarten, dann auch Mannit, Pectinsubstanzen, Glycerin, Thierleim u. a. m. Die Umwandlung namentlich der Kohlehydrate erfolgt meistens durch Kochen mit verdünnter Säure, oder durch besondere Fermente, wie Diastase, Hefe, Speichel, Galle und andere thierische Flüssigkeiten; beim Schimmeln des Kleisters an der Luft, so wie beim Gefrieren der Kartoffeln geht Stärke in Glucose über. Cellulose, Tunicin, Chitin u. a. werden erst nach der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure oder Chlorzink durch Kochen mit verdünnter Säure zu Glucose. Dulcit giebt bei Behandlung mit Natriumamalgam Glucose (Löwig).

---

[1]) Compt. rend. Bd. 42, S. 228; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 68, S. 422.

Die Glucose krystallisirt in kleinen blumenkohlähnlichen krümeligen oder körnigen weissen Massen; aus der alkoholischen Lösung setzen sich zuweilen durchsichtige Krystalle, selten glänzende sechsseitige Tafeln mit doppelter Lichtbrechung ab; grössere regelmässige Krystalle sind noch nicht erhalten. Die Krystalle sind nach der Formel $C_{24}H_{24}O_{24} + 4HO$ zusammengesetzt. Anthon[1]) erhielt im Grossen durch starkes Eindampfen der Zuckerlösung, Auspressen der Krystallmasse unter hydraulischen Pressen, Schmelzen des Pressrückstandes bei 75° bis 100°, und Krystallisirenlassen harten körnigen weissen Traubenzucker von der Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_{24} + 2HO$. — Der Zucker $C_{24}H_{24}O_{24} + 4HO$ bildet harte zerbrechliche Krystalle; als Pulver bringt er auf der Zunge einen mehligen etwas stechenden Geschmack hervor, er ist weniger süss als Rohrzucker: 2 Thle. des letzteren süssen so stark wie 4 bis 5 Thle. Glucose. Der krystallisirte Zucker wird bei 60° bis 70° weich und verliert unter 100° alles Krystallwasser, wobei wasserfreie Glucose als farblose oder schwach gefärbte weiche Masse zurückbleibt, welche an der Luft durch Anziehung des Krystallwassers erstarrt. Werden die Krystalle in einem Luftstrome bei etwa 50° bis 60° möglichst ausgetrocknet, so bleibt bei etwas stärkerem Erwärmen wasserfreie Glucose als weisses Pulver zurück, welches auch bei 100° nicht weich wird.

Aus einer siedend gesättigten Lösung von krystallisirter Glucose in absolutem Alkohol scheidet sich wasserfreie Glucose $C_{12}H_{12}O_{12}$ in harten mikroskopischen Nadeln ab, die nicht hygroskopisch sind. Aus einer Lösung in wässerigem Alkohol krystallisirt je nach seiner Stärke Glucose mit 1 oder mit 2 At. Wasser.

Die Glucose löst sich leicht in Wasser unter Temperaturerniedrigung, die gesättigte Lösung hat ein specif. Gewicht von 1,221, und enthält auf 100 Thle. krystallisirten Zucker 102 Thle. Wasser, oder auf 100 wasserfreien Zucker 122 Wasser; das specifische Gewicht der Lösung von Traubenzucker ist nahe gleich dem der äquivalenten Menge von Rohrzucker.

Die Glucose wird leichter von verdünntem als von absolutem, leichter von siedendem als von kaltem Alkohol aufgenommen; 1 Thl. Zucker löst sich bei 17,5° C. in 1,7 Thln. Alkohol von 0,95 specif. Gewicht, in 9,7 Thln. Alkohol von 0,880 specif. Gewicht, und in 50,2 Thln. Alkohol von 0,837 specif. Gewicht; 1 Thl. Zucker löst sich bei Siedhitze in 0,7 Thln. Alkohol von 0,880 specif. Gewicht, und in 4,6 Thln. Alkohol von 0,837 specif. Gewicht.

Die frisch bereitete Lösung von Traubenzucker hat das moleculare Rotationsvermögen $[\alpha] = +106°$ für $C_{12}H_{12}O_{12}$; $[\alpha] = +96°$ für $C_{12}H_{14}O_{14}$; es ist wenig verschieden für die Temperaturen von 18° bis 80°; beim Stehen der Lösung fällt das Rotationsvermögen auf $[\alpha] = +56°$ für wasserfreien, oder auf $+48°$ für wasserhaltenden Zucker; diese Umwandlung findet bei 0° langsam statt, bei gewöhnlicher Tempe-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 168, S. 456.

ratur rascher, beim Sieden der Flüssigkeit in einigen Minuten. Die bei 140° geschmolzene wasserfreie, sowie die durch Schmelzung unter 100° dargestellte wasserfreie Glucose zeigt auch in frischer Lösung die Rotation von + 56°. Die Lösung von krystallisirter Glucose in Holzgeist behält das stärkere Rotationsvermögen viel länger als die wässerige Lösung. Dubrunfaut unterscheidet den das stärkere Rotationsvermögen zeigenden Zucker als *Glucose birotatoire*. Zur Erklärung der Erscheinung hat man angenommen, dass der gelöste Zucker vielleicht allmählich in wasserfreien oder in amorphen Zucker übergehe, oder ein Unterschied in der Menge der gebundenen Wärme stattfinde.

Die Glucose wird am besten aus Honig, aus Trauben oder diabetischem Harn dargestellt, oder durch Umwandlung von Stärkmehl erhalten.

Man wendet weissen körnigen Honig an, rührt ihn mit kaltem Alkohol an, filtrirt die flüssige Lösung des unkrystallisirbaren Zuckers ab, presst den Rückstand und krystallisirt aus heissem Alkohol. Zweckmässig ist es, den Honig zuerst auf einem porösen trocknen Backstein auszubreiten; nachdem der braune flüssige Zucker eingesaugt ist, reinigt man den Rückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Um aus Traubensaft den Zucker abzuscheiden, wird der Saft mit Kalk oder Kreide nahezu gesättigt, die von dem Bodensatz abgegossene Flüssigkeit nach dem Aufkochen filtrirt, und das Filtrat bei gelinder Wärme bis etwa 1,32 specif. Gewicht abgedampft; der nach längerem Stehen entstandene Brei wird abgepresst und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Glucose lässt sich auch aus Rosinen durch Auskochen mit Wasser oder Weingeist und Alkohol darstellen.

Beim Abdampfen von diabetischem Harn in gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz und Stehenlassen der Masse krystallisirt Harnzucker, der mit Alkohol abgewaschen und dann aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Enthält der diabetische Harn reichlich Chlornatrium, so krystallisirt auch die Verbindung desselben mit Glucose, doch scheidet sich diese stets zuerst und in grösseren Krystallen ab.

Im Grossen stellt man die Glucose hauptsächlich aus Stärkmehl dar, indem man es mit verdünnter Säure (gewöhnlich Schwefelsäure) kocht. Nach Payen verfährt man am besten so, dass man 300 Thle. Wasser mit 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure versetzt zum Sieden erhitzt, und in die siedende Flüssigkeit ein Gemenge von 100 Stärkmehl mit 100 Wasser so langsam nachfliessen lässt, dass das Sieden nie unterbrochen wird; nachdem alle Stärke zugesetzt ist, wird mit d' i Sieden noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden fortgefahren, bis eine Probe durch Jod nicht mehr gefärbt und durch Alkohol nicht mehr gefällt wird.

Beim Erhitzen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure unter sechsfachem Atmosphärendruck soll die Umwandlung in Glucose eine vollständige sein.

Die Flüssigkeit wird mit Kreide oder Kalk unter Vermeidung eines Ueberschusses (der nöthigenfalls durch Essigsäure fortgenommen werden kann, da überschüssige Essigsäure sich beim Abdampfen verflüchtigt) versetzt, die klare Flüssigkeit mit Kohle entfärbt und bei mässiger Wärme bis zur Dichte von etwa 1,30 eingedampft; die von dem etwa noch abgeschiedenen Gyps getrennte Flüssigkeit krystallisirt bei längerem Stehen; man bringt den Krystallbrei auf einen porösen Backstein oder Gyps, um den Syrup einsaugen zu lassen und krystallisirt den Rückstand.

Man stellt den Stärkezucker auch im Grossen in der angegebenen Weise dar, nur wird hier der Syrup gewöhnlich bis zu 1,40 specif. Gewicht eingedampft, worauf beim Erkalten die ganze Masse erstarrt. Dieser Stärkezucker des Handels enthält Dextrin und überschüssiges Wasser; durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol wird er rein erhalten.

Aehnlich wie verdünnte Schwefelsäure wirken auch andere verdünnte Mineralsäuren; es bildet sich immer zuerst Dextrin, welches dann in Glucose übergeht (vergl. unter Stärkmehl, S. 15 und Dextrin, S. 21).

Der durch Einwirkung von Diastase aus Stärkmehl erhaltene Zucker, im Handel auch als Traubenzucker bezeichnet, zeigt einige Verschiedenheiten und enthält einen eigenthümlichen Zucker, Maltose (s. d. S. 60).

Um aus Cellulose, Leim, Papier u. dgl. Glucose darzustellen, wird 1 Thl. mit 1 bis $1^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsäure langsam versetzt unter Vermeidung von Erhitzung, man lässt 24 Stunden stehen, verdünnt dann mit etwas Wasser, kocht einige Stunden, neutralisirt mit Kalk oder Kreide und verfährt wie oben angegeben.

Die amorphe wasserfreie Glucose wird, längere Zeit auf 100° erhitzt, unter Zersetzung braun; die wasserfreie Glucose zersetzt sich erst bei höherer Temperatur; bei 170° verliert der Traubenzucker Wasser, die gefärbte Masse enthält hauptsächlich farbloses kaum süss schmeckendes Glucosan, $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$, welches rechts aber etwas schwächer als Glucose polarisirt; es ist für sich nicht gährungsfähig, wird durch Kochen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser wieder zu Glucose. — Bei stärkerem Erhitzen des Traubenzuckers entstehen dem Caramel ähnliche Substanzen, welche noch nicht näher untersucht sind. Bei der trocknen Destillation bildet er ähnliche Producte wie Rohrzucker. An der Luft erhitzt verbrennt er unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

Die Glucose oxydirt sich nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, sie entzieht aber vielen Metalloxyden Sauerstoff, dieselben theilweise oder ganz reducirend.

Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure oder Bleihyperoxyd geben mit Glucose oder Wasser gekocht, Ameisensäure und ein wie Acrolein riechendes Product. 6 Thle. Bleihyperoxyd mit 1 Thl. trocknem Traubenzucker trocken zusammengerieben, erhitzen sich oft bis zur Entzündung.

---

[1]) Vergl. Soubeiran, Journ. für prakt. Chem., Bd. 26, S. 498; E. O. Erdmann, Jahresbericht 1855, S. 671; Pasteur, Compt. rend. Bd. 42, S. 347; Béchamp, ibid. S. 460 et 896; Dubrunfaut, ibid. S. 739.

Eisenoxydhydrat oder Eisenoxydsalze werden mit gelöster Glucose erwärmt zu Oxydulhydrat und zu Oxydulsalz reducirt. Ferridcyankalium wird in alkalischer Lösung durch Bildung von Ferrocyankalium entfärbt; 10,98 Grm. Ferridcyankalium mit 5,5 Grm. Kalihydrat versetzt wird durch 1,052 Grm. Krümelzucker vollständig entfärbt (Gentele).

Essigsaures Kupferoxyd und frisch gefälltes Kupferoxydhydrat werden durch Glucose schon in der Kälte, leichter in der Wärme zu Kupfer reducirt. Schwefelsaures Kupferoxyd mit Glucose versetzt, giebt mit überschüssigem Kali eine tiefblaue alkalische Lösung, aus welcher sich langsam beim Stehen, sogleich beim Erwärmen rothes Kupferoxydul ausscheidet; diese Reaction ist so empfindlich, dass dadurch in der Flüssigkeit noch 0,00001 Traubenzucker durch den rothen Absatz, und selbst noch 0,000001 Traubenzucker durch die röthliche Färbung der Flüssigkeit erkannt werden kann (zugleich unterscheidet sich die Glucose durch das ganze Verhalten der Lösung von Stärke, Gummi und Dextrin; (Trommer)[1]). — Aus einer stark alkalischen Lösung von weinsaurem Kupferoxyd scheidet 1 Aeq. Glucose 5 Aeq. Kupferoxydul ($5\,Cu_2O$) ab, reducirt also 10 Aeq. Kupferoxydsalz; danach dient die titrirte alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd zur quantitativen Bestimmung von Glucose, welche durch den Sauerstoff des Metalloxyds zu Gummisäure wird, wobei aber zugleich ein eigenthümliches Gummi entsteht: $C_{24}H_{24}O_{24} + 10\,O = 2\,(C_6H_5O_{10}) + C_{12}H_{13}O_{13} + HO$. Die Gummisäure, $C_6H_5O_{10}$, bildet rhombische Krystalle, ist sauer, leicht in Wasser und Weingeist löslich, zersetzt sich schon über 60°. Die gummisauren Alkalien sind leicht löslich; der gummisaure Baryt, $2\,BaO\,.\,C_6H_5O_{10} + HO$, ist in Wasser und auch in Essig schwer löslich; das Kalksalz, $2\,CaO\,.\,C_6H_5O_{10} + 3\,HO$, ist ein in Säuren und auch in Chlorcalciumlösung löslicher flockiger Niederschlag; das Bleisalz, $3\,PbO\,.\,C_6H_5O_{10} + 3\,HO$, ist schwer in Essigsäure, leicht in Salpetersäure löslich. Das Silbersalz, $2\,AgO\,.\,C_6H_5O_{10}$, ist ein gelblicher Niederschlag, der sich am Licht leicht zersetzt, bei 155° schon detonirt.

Das neben Gummisäure entstehende Gummi, $C_{12}H_{13}O_{13}$ (?), ist schwach sauer, leicht löslich in Wasser; mit Salpetersäure erhitzt giebt es Oxalsäure, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Zucker.

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd mit wässerigem kohlensaurem Natron erhitzt, färbt sich auf Zusatz von Glucose durch Reduction schwarzbraun; auch Quecksilbersalze werden reducirt.

Reines Silberoxyd sowie das Carbonat und Nitrat werden durch Erhitzen mit Glucose reducirt; aus einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat scheidet sich auf Zusatz von alkalischer Zuckerlösung das Silber als Spiegel ab, was man zur Darstellung von Silberspiegeln be-

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 360. — [2]) Reichardt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 297; Jahresbericht 1863, S. 575.

nutzen kann. Chlorsilber wird durch Kochen mit kohlensaurem Natron und Glucose zu Metall reducirt; Platinchlorid wird dagegen nicht reducirt.

Salpetersaures Kobaltoxydul in verdünnter siedender Lösung mit Krümelzucker und Kali versetzt, bleibt klar; ist die Flüssigkeit concentrirt, so scheidet sich ein hellblauer Niederschlag ab (Unterschied von Rohrzucker).

Rauchende Salpetersäure giebt mit Glucose die bis jetzt nicht näher untersuchte Nitroglucose. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Weinsäure. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit Glucose in der Kälte Glucose-Schwefelsäure (s. unten); beim Erwärmen mit der Säure tritt Verkohlung ein.

Verdünnte Schwefelsäure färbt beim Kochen die Glucose braun durch Bildung von Huminsubstanzen.

Jod färbt die Glucose nicht; beim Erhitzen mit Jod und Natronbicarbonat bildet sich Jodoform. Chlorgas verwandelt Glucose in eine braune oder schwarze Masse.

Wird Glucose mit wasserhaltendem Zinnchlorid ($SnCl_2 + 5\,HO$) auf 120° bis 130° erhitzt, so bilden sich braune unlösliche Körper [1]).

Alkalien und alkalische Erden führen die Glucose langsam in der Kälte, rasch in der Wärme in Glucinsäure und Melassinsäure (s. S. 57) über; bei weiterer Einwirkung bilden sich humusartige Substanzen. Bei der trocknen Destillation von Glucose mit Kalkhydrat bildet sich Metaceton und Phoron. — Natriumamalgam verwandelt die Glucose in alkalischer Lösung in Mannit ($C_{12}H_{14}O_{12}$).

In Ammoniakgas auf 110° erhitzt, giebt Glucose eine braune Masse, welche jetzt einen stickstoffhaltigen Körper enthält, der in Alkohol löslich ist, und mit Kalilauge erhitzt nur einen kleinen Theil des Stickstoffs abscheidet [2]). Indigo wird in alkalischer Lösung durch Glucose in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen reducirt [3]).

Die Glucose zerfällt leicht bei Gegenwart von Fermenten; je nach der Art derselben, nach Temperatur und nach der sauren oder alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit bilden sich verschiedene Producte. Unter Einfluss von Bierhefe oder Weinhefe geht besonders leicht die schwach saure Lösung rasch in Alkoholgährung über; als Hauptproducte treten hierbei Alkohol und Kohlensäure auf:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_4H_6O_2 + 2\,C_2O_4.$$

Ein Theil der Glucose (5 bis 7 Proc. etwa) wird aber immer in anderer Weise zersetzt, namentlich bildet sich immer etwas Glycerin (3,0 bis 3,5 Proc.) und Bernsteinsäure:

$$7\,(C_{12}H_{12}O_{12}) = 6\,C_6H_8O_6 + 6\,C_8H_6O_8.$$

Weiter wird ein kleiner Theil des Zuckers zu Cellulose und Fett (zusammen 1,2 bis 1,5 Proc.) [4]). Ausserdem entstehen immer geringe

[1]) Maumené, Compt. rend. Bd. 39, S. 422. — [2]) Thénard, Compt. rend. Bd. 52, S. 795. — [3]) Mulder, Chem. Centralbl. 1861, S. 176. — [4]) Pasteur, Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 58, S. 323.

Mengen der mit dem Aethylalkohol homologen Alkohole, Propyl- Butyl- und besonders Amylalkohol.

Bei Gegenwart von Alkali, Kreide, kohlensaurem Natron und etwas erhöhter Temperatur entwickelt sich leicht Milchsäureferment und es tritt Milchsäuregährung ein:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_6H_6O_6.$$

Zugleich entstehen hierbei meistens Buttersäure, Essigsäure, Mannit und andere Producte. Zuweilen geht die Milchsäuregährung durch ein animalisches Ferment in Buttersäuregährung über:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 2\,C_2O_4 + 4\,H.$$

In mit Eiweiss versetzter Zuckerlösung tritt zuweilen eine schleimige Gährung ein; es bildet sich Mannit und ein eigenthümliches dem arabischen Gummi ähnliches Gummi (s. S. 21); zu gleicher Zeit findet Entwickelung von Kohlensäure statt. Eine ähnliche Zersetzung tritt zuweilen in weissen Weinen ein, die dickflüssig und zähe werden.

Die Glucose verbindet sich mit Basen, auch mit einigen Salzen, besonders mit Säuren und Alkoholen. Glucose wird aber leicht von den Basen zersetzt, die Verbindungen damit sind daher wenig beständig.

Glucose-Kali, $KO . C_{24}H_{24}O_{24}$, bildet sich beim Kochen von Zucker mit kohlensaurem Alkali; krystallinisch scheidet es sich aus einer Lösung von Glucose in starkem Alkohol auf Zusatz von alkoholischer Kalilösung ab; es schmeckt nicht süss und löst sich leicht in Wasser.

Glucose-Natron, $NaO . C_{24}H_{24}O_{24}$, verhält sich wie das Kalisalz.

Glucose-Baryt, $2\,BaO . C_{24}H_{22}O_{22}$, wird aus der alkoholischen Zuckerlösung durch in Weingeist gelöstes Barythydrat als weisses Pulver gefällt, es ist leicht in Wasser löslich.

Ein basisches Salz $3\,BaO . C_{24}H_{24}O_{24}$ wird aus einem Gemenge von Barytwasser und überschüssiger Glucoselösung durch Alkohol gefällt.

Glucose-Kalk, $3\,CaO . C_{24}H_{24}O_{24}$, bildet sich beim Lösen von hinreichend Zucker in Kalkmilch und Fällen der Lösung mit Alkohol. Die Verbindung löst sich in Wasser und in wässerigem Weingeist.

Glucose-Bleioxyd, $4\,PbO . C_{12}H_8O_8$, erhielt Soubeiran, indem er eine Lösung von Glucose und Bleizucker mit überschüssigem Ammoniak versetzte, und den weissen Niederschlag bei 100° trocknete.

Die Verbindung $6\,PbO . C_{24}H_{21}O_{21}$ bildet sich nach Péligot, wenn die Lösung des Zuckers mit einer ammoniakalischen Lösung von Bleizucker versetzt wird.

Glucose-Chlornatrium. Beide Körper vereinigen sich leicht und in mehreren Verhältnissen zu krystallisirbaren Verbindungen, in denen das Rotationsvermögen genau das der unverbundenen Glucose ist; die frisch bereitete Lösung hat Anfangs ein doppelt so grosses Drehungsvermögen, als nach einiger Zeit.

1) $NaCl . C_{24}H_{24}O_{24} + 2\,HO$ bildet sich leicht beim Verdampfen der Lösungen; wird zuweilen aus diabetischem Harn erhalten; die Krystalle sind hell glänzend, hart wie Kandis, rhombisch nach Pasteur,

rhomboëdrisch nach Schabus; sie lösen sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist; bei 100° getrocknet sind sie wasserfrei.

2) $2\,NaCl\,.\,C_{24}H_{24}O_{24} + 2\,HO$. Diese Verbindung wurde beim langsamen Verdampfen von mit Kochsalz gesättigtem diabetischem Harn in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Die Verbindung ist bei 130° getrocknet wasserfrei.

3) $4\,NaCl\,.\,C_{24}H_{24}O_{24}$ bildet sich zuweilen neben der vorigen Verbindung in kleineren Krystallen.

Glucose-Bromnatrium, $NaBr\,.\,C_{24}H_{24}O_{24}$, krystallisirt beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung in wasserhellen rhomboëdrischen Krystallen.

Glucose-Borax ist nur in Lösung bekannt.

Verbindungen von Glucose mit Säuren.

Die Glucose verbindet sich beim längeren Erhitzen mit Säuren unter Abscheidung von Wasser zu Verbindungen, die zur Classe der Sacharide gehören, und als Aetherverbindungen des Glucosans $C_{24}H_{20}O_{20}$ betrachtet werden können. Bei Einwirkung von mehrbasischen Säuren bilden sich hierbei auch zusammengesetzte Säuren.

Diese Verbindungen der Glucose, die Glucoside, bilden sich zum Theil auch beim Erhitzen der Säuren mit anderen Kohlehydraten, Stärkmehl, Rohrzucker u. s. w. Andere Glucoside kommen in der Natur vor; diese Verbindungen und die Eigenschaften der Glucoside überhaupt werden später in einem besonderen Abschnitte besprochen.

Die Glucoside der Säuren stellt Berthelot[1]) durch Erhitzen von Glucose mit der betreffenden Säure bei 100° bis 200° dar; die gleichen Verbindungen entstehen meist auch aus Rohrzucker, zum Theil auch aus Stärkmehl oder Dextrin; sie sind zum Theil sauer, meistens neutral; durch wässerige Säuren und Alkalien sowie durch Einwirkung von Salzsäure mit Alkohol werden sie zersetzt, im letzteren Fall unter Bildung vom Aether der betreffenden Säure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie.

Glucose-Schwefelsäure; Glucotetraschwefelsäure. Diese Säure ist im freien Zustande $HO\,.\,C_{48}H_{40}(S_2O_4)O_{42}$; sie wird erhalten, wenn man 1 Thl. im Wasserbad geschmolzene Glucose unter Vermeidung aller Erhitzung mit $1^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsäure mengt, dann mit kohlensaurem Kalk sättigt, aus dem Filtrat durch essigsauren Baryt die Schwefelsäure, und dann mit Bleiessig die Zuckerschwefelsäure fällt, es fällt ein basisches Salz nieder, $8\,PbO\,.\,C_{48}H_{40}(S_2O_4)O_{42}$. Durch Zerlegung des Salzes mit Schwefelwasserstoff wird die freie Glucoschwefelsäure erhalten; sie schmeckt sauer und zugleich süsslich, zerfällt beim Abdampfen in der Wärme in Glucose und Schwefelsäure; sie giebt nur lösliche Salze mit Ausnahme des oben erwähnten basischen Bleisalzes.

---

[1]) Chim. organ. Paris 1860, Bd. II, S. 271.

Glucose-Phosphorsäure bildet sich beim Erhitzen beider Körper nur in kleiner Menge.

Glucose-Essigsäure; Hexacetglucosan: $C_{36}H_{22}O_{22} = C_{12}H_4(C_4H_3O_2)_6O_{10}$. Wird durch 50stündiges Erhitzen von Glucose oder Rohrzucker mit Essigsäurehydrat auf 100° dargestellt. Es ist eine farblose ölartige Verbindung von bitterem Geschmack und schwachem an Kornöl erinnerndem Geruch. Sie löst sich in Wasser nicht in allen Verhältnissen, leicht in Alkohol oder Aether; beim Sieden wird die Verbindung zersetzt.

Buttersäureglucosid; Dibutyringlucosan: $C_{28}H_{22}O_{14} = C_{12}H_8(C_8H_7O_2)_2O_{10}$. Man erhitzt Glucose mit Buttersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, die Masse wird mit kohlensaurem und etwas kaustischem Alkali neutralisirt, dann rasch mit Aether ausgezogen und das Filtrat verdampft, nachdem es nöthigenfalls vorher mit Thierkohle behandelt war. Es ist ein gelblicher öliger Körper, der neutral reagirt, eigenthümlich schwach aromatisch riecht, auf Papier einen Fettfleck macht, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löst.

Stearinsäure-Glucosid; Distearylglucosan: $C_{84}H_{78}O_{14} = C_{12}H_8(C_{36}H_{35}O_2)_2O_{10}$. Bildet sich beim Erhitzen der Bestandtheile auf 120°, es wird wie angegeben gereinigt. Es ist eine farblose feste wachsartige dem Stearin ähnliche Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Benzoësäure-Glucosid; Glucobenzoësäure; Dibenzoylglucose: $C_{40}H_{18}O_{14} = C_{12}H_8(C_{14}H_5O_2)_2O_{10}$. Bildet sich beim Erhitzen von Glucose oder Rohrzucker mit Benzoësäure bei 100° bis 120° C. Dieses Glucosid ist eine neutrale ölige Flüssigkeit von bitterlichem und gewürzhaftem eigenthümlichen Geschmack; sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Bernsteinsäure-Glucosid; Glucosuccinylsäure. Bildet sich beim Erhitzen von Rohrzucker mit Bernsteinsäure bei 120° bis 130°; es ist ein brauner Syrup, das Kalksalz ist unlöslich in Alkohol.

Citronsäure-Glucosid; Glucohexacitronsäure: $C_{84}H_{56}O_{92} = C_{12}H_4(C_{12}H_5O_{10})_6O_{10} + 22\,HO$. Die Säure soll einbasisch sein, das Kalk- und Magnesiasalz sind in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich.

Weinsäure-Glucosid; Glucobiweinsäure: $C_{28}H_{18}O_{30} = C_{12}H_{10}(C_8H_4O_8)_2O_{14}$, entsteht durch 15- bis 20stündiges Erhitzen von Weinsäure mit Rohrzucker auf 120°C.; die Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser und kohlensaurem Kalk zusammengebracht, und das Filtrat mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen im Wasser gelöst, nochmals gefällt, und zum dritten Mal gelöst und gefällt, um freie Weinsäure und Zucker zu entfernen; durch Zersetzen mit Oxalsäure wird die freie Glucoweinsäure erhalten; sie ist zweibasisch, das Kalksalz, bei 110° getrocknet, ist $2\,CaO \,.\, C_{28}H_{16}O_{28} + 2\,HO$; es ist löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist; es reducirt die alkalische Kupferlösung.

Weinsäure-Glucosid; Glucotetraweinsäure: $C_{44}H_{26}O_{50} = C_{12}H_{10}$

$(C_8H_4O_8)_4O_{18}$ bildet sich beim längeren Erhitzen von gleichen Theilen Weinsäure und Glucose in offenen Gefässen auf 120° C.; durch Sättigen mit Kreide und Behandeln der Lösung mit Weingeist, wie bei der vorhergehenden Säure angegeben, wird das reine Kalksalz und daraus die Säure dargestellt. Nach Berthelot findet sich diese Säure in dem Saft reifer Trauben und kann durch Sättigen mit Kreide und Fällen mit Alkohol daraus abgeschieden werden. Die Säure zerfällt beim Kochen in wässeriger Lösung rasch in Zucker und Weinsäure. Sie ist nicht gährungsfähig, zerlegt aber die alkoholische Kupferoxydlösung und ebenso wirken die Salze. Der glucotetraweinsaure Kalk, $4\,CaO\,.\,C_{44}H_{22}O_{46} + 4\,HO + 15$ aq., ist ein weisses lockeres amorphes in Wasser lösliches Pulver; bei 110° verliert es 15 Aeq. Wasser.

Das Magnesiasalz ist $8\,MgO\,.\,C_{44}H_{22}O_{46} + 12\,HO + 36$ aq.

Das neutrale Bleisalz ist unlöslich in Wasser; das saure Salz $2\,PbO\cdot C_{44}H_{24}O_{48} + 12\,HO$ ist bei 110° getrocknet wasserfrei.

Aethyl-Glucosid: $C_{20}H_{18}O_{10}$ oder $C_{12}H_8(C_4H_5)_2O_{10}$, von Berthelot dargestellt, bildet sich beim längeren Erhitzen von Bromäthyl mit Kalihydrat und Rohrzucker bei 100° in zugeschmolzenen Röhren und Ausziehen der Masse mit Aether. Das Aethylglucosid ist ein farbloses Oel, schwach aber angenehm riechend, nicht flüchtig, wenig in Wasser, leicht in Aether löslich; es reducirt die alkalische Lösung von weinsaurem Kupfer; mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt giebt es Alkohol und Glucose.

Der natürliche Traubenzucker macht einen Hauptbestandtheil des Traubensaftes und anderer Obstsäfte aus; künstlicher Traubenzucker findet jetzt eine ausgedehnte Anwendung in der Bierbrauerei und zum Gallisiren geringerer Weine. Die Glucose unterscheidet sich vom Rohrzucker leicht durch die Unfähigkeit, grosse Krystalle zu bilden, durch die Veränderlichkeit und Stärke der Polarisation, sowie durch leichte Zersetzbarkeit mittelst Alkalien, die leichte Reduction von weinsaurem Kupferoxyd-Kali, von basischem Wismuthsalz und von Indigo, und es lässt sich so selbst die Beimengung der Glucose im Rohrzucker entdecken. Durch die leichtere Löslichkeit, das verschiedene Polarisationsvermögen, Unveränderlichkeit beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und leichtere Gährungsfähigkeit unterscheidet sich die Glucose vom Milchzucker, welcher überdies mit Salpetersäure gekocht hauptsächlich Schleimsäure giebt, während aus Glucose hierbei Oxalsäure entsteht.

Die Glucose hat die grösste Aehnlichkeit mit der Maltose und Levulose, von welchen sie sich hauptsächlich durch das verschiedene Rotationsvermögen unterscheidet. Zur quantitativen Bestimmung von Glucose dient das Verhalten gegen eine alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali, indem 1,000 Grm. wasserfreie Glucose aus 6,930 Grm. Kupfervitriol das Kupfer als Oxydul abscheidet [1]) (ähnlich kann eine alka-

[1]) Fehling, Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 72, S. 106; Bd. 117, S. 276.

lische Lösung von Ferridcyankalium benutzt werden [1])); oder die Gährungsprobe, wobei 0,4665 [2]) Grm. Kohlensäure 1,000 Grm. wasserfreier Glucose entsprechen. Endlich kann auch das Drehungsvermögen einer Lösung zur quantitativen Bestimmung der Glucose dienen, wofür Pohl [3]) Formeln gegeben hat.

Glucinsäure.

Kalizuckersäure: $C_{24}H_{18}O_{18}$; nach Péligot: $C_8H_6O_6$. Dieses Zersetzungsproduct der Glucose bildet sich durch Einwirkung von Alkalien; nach Mulder bildet es sich auch bei Einwirkung von verdünnter Säure auf Rohrzucker. Ein Gemenge von Traubenzucker mit krystallisirtem Barythydrat auf 100° erwärmt, zersetzt sich rasch unter starker Wärmeentwicklung und Aufblähen, und enthält dann glucinsaures Salz. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt gelöste Glucose mit Baryt oder Kalk versetzt sich in einigen Wochen in Glucinsäure. Durch Abscheidung der freien Base mit Kohlensäure, Zersetzen des Salzes durch Fällen mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung wird die freie Glucinsäure als amorphe saure in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse erhalten. Die Glucinsäure bildet mit den Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze, deren Lösung durch Bleiessig sowie durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul gefällt wird.

Das Kalksalz $3\,CaO\,.\,C_{24}H_{15}O_{15}$ ist in Wasser löslich und wird durch Alkohol gefällt. Kohlensäure fällt einen Theil der Base und bildet ein saures Kalksalz, welches in feinen Nadeln krystallisirt.

Das basische Bleisalz $6\,PbO\,.\,C_{24}H_{15}O_{15}$ ist ein weisser amorpher Niederschlag. Das neutrale Bleisalz ist löslich.

Bei Einwirkung von Luft auf Glucinsäure und glucinsaure Salze entsteht die Apoglucinsäure, nach Mulder $C_{18}H_{10}O_9$, eine braune amorphe Masse, die sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und gar nicht in Aether löst; sie bildet mit den Alkalien dunkelrothe Auflösungen, die mit Blei- und Silbersalzen braune gallertartige Niederschläge geben (Mulder). Beim längeren Erhitzen von Glucose mit Baryt färbt sich die Lösung schwarzbraun; sie enthält dann Péligot's [4]) Melassinsäure, eine schwarze amorphe Masse, den Humussubstanzen ähnlich; er giebt ihr die Formel $C_{24}H_{10}O_{10}$.

---

[1]) Gentele, Dingler's polyt. Journ. Bd. 152, S. 68 u. 139; Bd. 158, S. 427.

[2]) Pasteur giebt nach seinen Versuchen diese Zahl; die Rechnung nach der Formel $C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_2O_4 + 2\,C_4H_6O_2$ würde 0,489 geben. Wie angegeben bildet sich aber nicht blos Alkohol und Kohlensäure s. S. 52.

[3]) Bericht d. Wiener Akad. 1856 Bd. 21, S. 492; Chem. Centralbl. 1857, S. 11.

[4]) Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 67, S. 158.

Levulose.

Links-Glucose; Linksdrehender Zucker; Schleimzucker[1]); unkrystallisirbarer Fruchtzucker.—Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Die Levulose findet sich häufig, so im sauren Safte verschiedener Früchte, der Trauben, Kirschen u. s. w., im flüssigen Theil des Honigs, in dem durch Einwirkung von Wärme, Hefe oder Säuren veränderten Rohrzucker; die Levulose ist hier immer gemengt mit Glucose, zum Theil mit Dextrin, Gummi und ähnlichen Substanzen. Bei der Behandlung von Rohrzucker mit Hefe oder verdünnter Säure bildet sich zuerst ein Gemenge von gleichen Theilen Glucose und Levulose (s. unten Invertzucker); wahrscheinlich enthalten die Früchte ursprünglich Rohrzucker und durch Einwirkung von Säuren hieraus gebildeten Invertzucker; indem sich dann aber vorzugsweise die Glucose weiter zersetzt, bleibt im Rückstand Levulose vorwaltend. Um Levulose von Glucose zu trennen, werden 10 Grm. Invertzucker mit 6 Grm. Kalkhydrat und 100 Grm. Wasser innig gemischt; der nach einiger Zeit entstandene Brei wird ausgepresst um Glucose-Kalk zu entfernen, der feste Rückstand Levulose-Kalk wird mit wässeriger Oxalsäure versetzt und das Filtrat im Wasserbad verdampft. In gleicher Weise lässt sich die Levulose aus Fruchtsäften darstellen.

Reine Levulose wird direct aus Inulin durch längere Einwirkung von Säuren erhalten.

Die Levulose ist ein farbloser Syrup, schmeckt fast wie Rohrzucker, löst sich in Wasser und Branntwein leichter als Glucose, ist unlöslich in absolutem Alkohol. Ihr Rotationsvermögen ist bei $15^0 = -106^0$; beim Erwärmen nimmt es ab; bei $52^0 = -79^0,5'$; bei $90^0 = -53^0$. Die Levulose wird schon über 100^0 zersetzt; es bildet sich Levulosan (s. unten); verdünnte Säuren zersetzen Levulose leichter, verdünnte Alkalien und Hefe weniger leicht als Glucose. Die Levulose bildet mit hinreichend Kalk eine in Wasser wenig lösliche in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Verbindung: $3\,CaO.C_{12}H_{12}O_{12}$; mit weniger Kalk bildet sie eine lösliche Verbindung; beide Verbindungen zersetzen sich leicht an der Luft.

Die genannten Eigenschaften unterscheiden die Levulose hinreichend von der Glucose, der sie sich sonst ähnlich verhält.

Levulosan[2]).

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Dem Glucosan entsprechende Verbindungen, welche durch Erhitzen von Levulose rein, bei längerem Erhitzen von Rohrzucker auf 160^0 gemengt mit Glucose

[1]) Dubrunfaut, Compt. rend. Bd. 29, S. 51; Bd. 42, S. 803; S. 901; Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 21, S. 169; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 42, S. 418; Bd. 69, S. 208 u. 438. — [2]) Gélis, Compt. rend. Bd. 48, S. 1062; Jahresbericht 1859. S. 547.

erhalten wird. Wird das aus dem Rohrzucker hierbei erhaltene Gemenge mit Wasser und Hefe versetzt, so vergährt die Glucose; nach dem Eindampfen des Filtrats und Erhitzen auf 170° bleibt Levulosan als amorphe in Wasser lösliche Masse, deren Rotationsvermögen = + 15° ist; das Levulosan wird durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Säure leicht zu Levulose; es ist nicht direct gährungsfähig.

Invertzucker.

Modificirter oder umgewandelter Rohrzucker [1]); Fruchtzucker oder Schleimzucker zum Theil; als *Sucre interverti* bezeichnet, weil bei seiner Bildung aus Rohrzucker das Rotationsvermögen aus rechts in links übergeht. Ein Gemenge von Glucose und Levulose.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. — Es ist ein Zersetzungsproduct des Rohrzuckers durch Einwirkung von Säuren oder Hefe, von Kirchhoff zuerst beobachtet; Biot zeigte, dass dieser Körper trotz des Gehalts an Glucose links polarisire; Dubrunfaut zeigte zuerst, dass das Product gleiche Theile der isomeren Glucose und Levulose enthalte. Rohrzucker verwandelt sich bei Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren besonders in der Wärme rasch in dieses Gemenge, langsamer bei Einwirkung von Citronsäure oder Weinsäure. Auch der in Wasser lösliche Theil der Bierhefe, sowie nach Buignet ein eigenthümliches in den Früchten enthaltendes Ferment bewirken leicht dieselbe Umwandlung des Rohrzuckers. Endlich bildet sich Invertzucker auch beim Schimmeln von Rohrzuckerlösung.

Der Invertzucker findet sich in vielen Früchten; zuweilen neben Rohrzucker; ebenso im Bienenhonig, im Honigthau; in der Manna von Kurdistan einer Art Honigthau ist in 100 Thln. 61 Rohrzucker neben 16,5 Invertzucker; in der Manna von Tamarix mannifera ist in 100 Thln. 55 Rohrzucker und 25 Invertzucker. Der Invertzucker ist syrupartig und hat alle Eigenschaften eines Gemenges von Glucose und Levulose, beim längeren Stehen des concentrirten Syrups scheidet sich Glucose ab, beim Behandeln mit Kalk bildet sich unlöslicher Levulose-Kalk. Das Rotationsvermögen des Invertzuckers ist entsprechend dem Vermögen der Gemengtheile bei 14° C. = — 26,65°; bei 52° C. = — 13,3° und bei 90° C. = 0°. Durch Gährung wird die Glucose schneller zersetzt als die Levulose und zwar im Verhältniss von 2 At. Glucose (Rotationsvermögen = 2 . + 48° = + 96°) auf 1 At. Levulose (Rotationsvermögen — 96°), daher sich zuerst das optische Verhalten nicht ändert; wenn dann aber die Gährung vorgeschritten ist, so enthält der Rückstand 1 At. Glucose auf 2 At. Levulose und das Rotationsvermögen ist dann — 53,3°. Das sonstige chemische Verhalten des Invertzuckers ist ganz das eines Gemenges.

[1]) Dubrunfaut, Compt. rend. Bd. 42, S. 901; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 59, S. 438.

Maltose.

Malzzucker; Malzglucose; Malzfruchtzucker[1]). Der aus der gekeimten Gerste entstehende, sowie der durch Einwirkung von Diastase auf Stärkmehl oder bei der freiwilligen Zersetzung von Stärkekleister gebildete Zucker theilt die meisten Eigenschaften: Zusammensetzung, Bildung von kleinen Krystallen, Löslichkeit, Gährungsfähigkeit mit der Glucose; er unterscheidet sich nur durch sein stärkeres Rotationsvermögen $[\alpha] = +159^0$, welches sich auch beim Stehen nicht ändert; dann löst er sich in Alkohol weniger leicht als Glucose, und wird durch wässerige Alkalien weniger leicht zersetzt, durch Kochen mit verdünnter Säure wird er in Glucose verwandelt. Nach den Versuchen von Musculus lässt sich annehmen, dass die Maltose neben Glucose Dextrin enthält, was die Abweichung in den Eigenschaften erklären würde.

Nicht gährungsfähige Zuckerarten.

Phenose.

Ein von Carius[2]) dargestelltes zuckerähnliches Kohlehydrat. Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Dieser Körper ist fest schwach gefärbt, amorph, er schmeckt süss, ist zerfliesslich, löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol, ist unlöslich in Aether.

Die Phenose wird aus dem durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol erhaltenen Körper $C_{12}H_9Cl_3O_6$ dargestellt, indem die Lösung desselben in verdünntem Alkohol mit der genügenden Menge kohlensauren Natron erhitzt wird: $C_{12}H_9Cl_3O_6 + 3(NaO \,.\, CO_2 \,.\, HO) = C_{12}H_{12}O_{12} + 3\,NaCl + 3\,CO_2$. Nach dem Neutralisiren mit Alkohol und Schütteln mit Aether bleibt Phenose in der wässerigen Lösung und wird nach dem Eindampfen und Fällen mit Bleizucker aus dem Filtrat durch Bleiessig mit Zusatz von Ammoniak gefällt; das basische Bleisalz wird in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und nach dem Entfärben mit Thierkohle verdampft.

Die Phenose zersetzt sich schon etwas über 100°, unter Bräunung und Verbreitung von Caramelgeruch; verdünnte Säuren und Alkalien bilden humusartige Körper. Es scheint, dass die Phenose weder durch Einwirkung von Hefe noch von Käse bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk in Gährung versetzt wird. Verdünnte Salpetersäure giebt beim Kochen Oxalsäure, concentrirte Schwefelsäure giebt eine Sulfosäure, deren Barytsalz löslich ist. Mit gesättigter Jodwasserstoffsäure erhitzt bildet sie Jodwasserstoffhexylen. Sie reducirt die alkalische Kupferlösung beim Stehen langsam, die alkalische Silberlösung sogleich. Die Phenose ver-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 21, S. 178; Journ. für prakt. Chem., Bd. 42, S. 441. — [2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 136, S. 336; Bd. 140, S. 322.

bindet sich mit Basen, sie löst Kalk und Baryt, das Bleisalz ist $= 6\,PbO . C_{12}H_6O_6$.

Der Zusammensetzung nach gehört die Phenose zu den Kohlehydraten; sie schliesst sich zunächst den zuckerartigen Körpern an; ob sie gährungsfähig ist, bleibt noch zu entscheiden.

Sorbin.

Sorbin. Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Ward von Pelouze [1]) 1852 aus Vogelbeersaft, der 13 bis 14 Monate lang sich selbst überlassen war, dargestellt. Byschl [2]) erhielt aus frischem Vogelbeersaft einen amorphen nicht gährungsfähigen Körper, den er amorphes Sorbin nannte.

Das Sorbin bildet regelmässige durchsichtige farblose harte rhombische Krystalle, von 1,65 specif. Gewicht; sie knirschen zwischen den Zähnen und lösen sich in etwa $^1/_2$ Thl. Wasser, die concentrirte Lösung hat ein specifisches Gewicht von 1,372 bei 15°; Sorbin löst sich selbst beim Sieden wenig in absolutem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in Octaëdern ab; in wässeriger Lösung ist sein Drehungsvermögen $= -\,46{,}9^0$, es verändert sich kaum mit der Temperatur.

Das Sorbin ward durch Eindampfen des nach längerem Stehen klaren Vogelbeersaftes erhalten, es krystallisirt aus der syrupdicken Flüssigkeit und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Das Sorbin bildet auf 150° bis 160° erhitzt Pyrosorbinsäure (s. unten), bei stärkerem Erhitzen verkohlt es mit dem Geruch nach Caramel. Mit Salpetersäure erhitzt giebt es reichlich Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es schnell; verdünnte Säure verändert es auch bei längerem Kochen nicht. Starke Salzsäure verwandelt es in humusartige Substanzen. Es wird durch Alkalien schnell gelb gefärbt und reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali schon in der Kälte. Bierhefe setzt es nicht in Gährung; mit Käse und Kreide versetzt giebt es bei längerem Stehen viel Milchsäure, neben etwas Buttersäure und Weingeist [3]). Mit Weinsäure auf 100° erhitzt giebt es eine saure Verbindung, die Sorbitartrinsäure von Berthelot.

Mit Chlornatrium bildet das Sorbin eine in mikroskopischen Würfeln krystallisirende Verbindung. In wässeriger Lösung mit Bleiessig und Ammoniak versetzt erzeugt es einen weissen Niederschlag: $4\,PbO . C_{12}H_9O_9$.

Die Pyrosorbinsäure, Sorbinsäure von Pelouze, wird erhalten durch längeres Erhitzen des Sorbin auf 150° bis 180°, Lösen der rothen Masse in wässerigem Alkali und Fällen mit Salzsäure. Die so erhaltene amorphe dunkelrothe oder fast schwarze Masse ist unlöslich in Wasser, Alkohol

[1]) Compt. rend. Bd. 34, S. 377; Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 35, S. 222; Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 83, S. 47; Jahresber. 1852, S. 654. — [2]) Buchner's Repert. 1854. Bd. 3, S. 4.

[3]) Berthelot, Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 50, S. 350.

und verdünnten Säuren; die Lösungen in wässerigem Alkali sind dunkelbraun; sie werden durch die Salze der Erdalkalien, Erden und schweren Metalle gefällt, das Bleisalz ist: $3\,PbO\,.\,C_{32}H_{18}O_{15}$.

Quercitrinzucker

ist die durch Spaltung von Quercitrin erhaltene zuckerartige Substanz genannt, nach Rigaud $C_{12}H_{15}O_{15}$; sie krystallisirt schwierig, die Lösung ist optisch inactiv, giebt mit Salpetersäure gekocht Oxalsäure, reducirt die Kupferlösung in der Wärme, wird durch Hefe aber nicht in geistige Gährung versetzt [1]).

Inosit.

Phaseomannit. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Dieser Körper ward 1850 von Scherer [2]) im Herzmuskel entdeckt; von Cloëtta [3]) in Lungen, Leber, Nieren und Milz von Ochsen, in den Nieren des Menschen und bei Morbus Brightii im Harn gefunden, von W. Müller [4]) im Gehirn. Vohl [5]) erhielt aus unreifen grünen Schnittbohnen (von *Phaseolus vulgaris*) den Phaseomannit, dessen Identität mit Inosit er später erkannte.

Nach Marmé [6]) ist in vielen Pflanzentheilen Inosit enthalten, namentlich in den Schoten und Samen der Gartenerbse, den Linsen, Blüthen und Wurzeln von Taraxacum, im Kraut und Beeren von Spargeln u. a. m.

Der wasserhaltende Inosit $C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,HO$ bildet grosse wasserhelle rhombische Tafeln oder Prismen, oft nur blumenkohlartige Massen; die Krystalle verwittern an der Luft, im Vacuum oder bei 100° getrocknet sind sie wasserfrei. Sie lösen sich in 6 Thln. Wasser, die concentrirte Lösung von 1,05 specif. Gewicht ist nicht syrupartig. Inosit löst sich in wässerigem nicht in absolutem Weingeist oder in Aether. Die wässerige Lösung ist optisch inactiv.

Die thierischen Gewebe werden mit kaltem Wasser ausgezogen, die wässerige Flüssigkeit wird nach dem Abgiessen mit etwas Essigsäure versetzt und erhitzt, das Filtrat eingedampft und mit Bleizucker gefällt; aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fällt Bleiessig das Inosit nebst anderen Stoffen, der Niederschlag wird in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft; nach Zusatz von Weingeist bis zur anfangenden Trübung krystallisirt dann Inosit.

---

[1]) Rigaud, Jahresber. 1854, S. 617; Zwenger und Dronke, Ebendas. 1861, S. 775. Hlasiwetz erhielt aus Quercitrin den dem Mannit isomeren Isodulcit (s. Quercitrin). — [2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 73, S. 322; Bd. 81, S. 375; Jahresber. 1850, S. 537; 1851, S. 552. — [3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 289; Jahresber. 1855, S. 747; 1856, S. 708; vergl. Gallois, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1865, Bd. 4, S. 264. — [4]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 103, S. 140. — [5]) Ebendas. Bd. 99, S. 125; Bd. 101, S. 50; Bd. 105, S. 330. — [6]) Ebendas. Bd. 129, S. 222; Jahresber. 1864, S. 584.

Um aus Bohnen Inosit zu gewinnen, bringt man die zerschnittenen Früchte in kochendes Wasser, bis sie welk sind; sie werden dann ausgepresst und die zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit bis zur bleibenden Trübung mit Weingeist versetzt; der beim Stehen sich ausscheidende Inosit wird durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Der wasserfreie Inosit schmilzt über 210° vorsichtig erhitzt ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim raschen Erkalten krystallinisch, beim langsamen Erkalten amorph erstarrt. Stärker erhitzt wird er zersetzt unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird er langsam zu Oxalsäure oxydirt; wird Inositlösung mit Salpetersäure zur Trockne verdunstet, und der Rückstand nach Zusatz von Ammoniak und etwas Chlorcalcium nochmals eingedampft, so bleibt ein rosenrother Rückstand, eine Reaction, durch welche noch 0,5 Milligrm. Inosit erkannt werden kann. Concentrirte Salpetersäure von 1,52 löst Inosit, auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich Nitroinosit, $C_{12}H_6(NO_4)_6O_{12}$, ab; dasselbe krystallisirt aus Weingeist in farblosen Rhomboëdern, die in Wasser unlöslich sind, beim Erhitzen zu einem Oele schmelzen, das nach dem Erkalten eine feste amorphe erst allmälig krystallinisch werdende Masse bildet. Es verpufft durch den Schlag wie beim Erhitzen; es scheidet aus alkalischer Kupferlösung Kupferoxydul und aus ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel ab.

Der Inosit wird erst bei stärkerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt; durch Kochen mit verdünnter Säure wird es nicht verändert. Auch wässerige Alkalien wirken nicht zersetzend ein, eben so wenig alkalische Kupferlösung. Es wird von Hefe nicht in Gährung versetzt; auf Zusatz von Käse und Kreide giebt es Milchsäure, Buttersäure und Kohlensäure.

Scyllit.

Eine in Leber, Nieren und anderen Theilen des Rochen und des Haifisches vorkommende dem Inosit verwandte Substanz, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist, 1858 von Städeler und Frerichs[1]) entdeckt.

Der Scyllit krystallisirt in harten glänzenden monoklinischen Prismen, sie schmecken schwach süsslich, lösen sich in Wasser, aber weniger leicht als Inosit, sind unlöslich in Weingeist.

Zur Darstellung von Scyllit werden die betreffenden Organe durch Zerreiben mit Glas zerkleinert, mit Weingeist angerieben und ausgepresst, die Flüssigkeit wird abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, das Filtrat zum Syrup verdunstet und mit heissem absoluten Alkohol übergossen; der darin unlösliche Theil wird in Wasser gelöst der freiwilligen Verdunstung überlassen; die Krystalle sind Taurin und Scyllit,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 73, S. 48; Jahresber. 1858, S. 550.

durch Fällen in ziemlich concentrirter Lösung mit Bleiessig wird der Scyllit abgeschieden und aus der Verbindung mit Blei durch Schwefelwasserstoff rein erhalten.

Der Scyllit schmilzt ziemlich schwer und verkohlt erst bei stärkerer Hitze; er löst sich in Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht beim Kochen ohne Zersetzung; selbst concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn erst beim stärkeren Erhitzen. Concentrirte Natronlauge und alkalische Kupferlösung verändern den Scyllit nicht. Aus wässeriger Lösung wird er durch Bleiessig kleisterartig gefällt.

Anhang zu den Kohlehydraten.

Mannit.

Mannazucker. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}O_{12}$, vielleicht $C_{12}H_8O_6 \cdot 6HO$. Dieser im Pflanzenreich häufig vorkommende Körper ward 1806 von Proust in der Manna entdeckt, er findet sich hier in reichlicher Menge, ausserdem zuweilen im Honigthau, in manchen Wurzeln so von *Cepium graveolens*, *Triticum repens*, *Scorzonera hispanica* u. a.; in manchen Blättern, in den Wedeln der Cocospalme, in Schwämmen, in Algen, zuweilen im Mutterkorn. Mannit entsteht nicht selten bei Gährungen, besonders bei der schleimigen Gährung und bei der Milchsäuregährung, wenn sie bei 0^0 bis 20^0 verläuft, auch bei der weinigen Gährung von Aepfelsaft bildet sich Mannit und findet sich daher im Aepfelwein (Berthelot).

Nach de Luca[1]) findet er sich in den einzelnen Theilen des Oelbaums zu gewissen Perioden immer begleitet von Chlorophyll, das mit ihm auch wieder verschwindet; so ist er wenig in den ganz jungen Blättern enthalten, seine Menge nimmt hier im Anfang zu, später in der Blüthezeit wieder ab und ist ganz verschwunden in den gelben Blättern; die jungen Oliven sind reich an Mannit, in den reifen Früchten findet er sich nicht; auch die Blüthen enthalten Mannit, in den unbefruchtet abfallenden ist er nicht mehr vorhanden.

Der Mannit entsteht aus manchen Zuckerarten, besonders aus dem Invertzucker, durch Behandeln mit Natriumamalgam, einfach durch Aufnahme von Wasserstoff[2]).

Er krystallisirt leicht in geraden rhombischen Säulen, besonders aus Wasser, oder in feinen seideglänzenden büschelförmig gruppirten Nadeln, so vorzüglich aus Weingeist. Er schmeckt schwach süss, löst sich in 6,5 Thln. Wasser von 18^0, in heissem in jeder Menge; in absolutem Alkohol ist er sehr wenig löslich, in Branntwein löst er sich in der Siedhitze leicht und krystallisirt beim Erkalten reichlich. In Aether ist er un-

---

[1]) Compt. rend. Bd. 55, S. 470 u. 506; Jahresber. 1832, S. 505.

[2]) Linnemann, Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 136; Jahresber. 1862, S. 478.

löslich. Die wässerige concentrirte Lösung ist nicht syrupartig, sie ist optisch inactiv.

Der Mannit wird am leichtesten aus Manna erhalten, indem man diese mit Branntwein kochend auszieht und die beim Erkalten erhaltene Krystallmasse durch Umkrystallisiren reinigt. Im Grossen stellt man in Italien den Mannit dar, indem man Manna in $^1/_2$ Thl. heissen Wasser löst, mit Eiweiss klärt und das Filtrat krystallisiren lässt; die Krystallmasse wird zerrührt, ausgepresst und die gepresste Masse nach dem Abwaschen mit Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt.

Der Mannit schmilzt ohne Veränderung bei etwa 165° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zuweilen erst unter 140° krystallinisch erstarrt. Bei längerem Schmelzen sublimirt ein kleiner Theil unverändert. Bei 200° tritt Sieden ein, es entweicht Wasser und etwas Mannit, der Rückstand enthält neben viel unverändertem Mannit etwas Mannitan $C_{12}H_{12}O_{10}$; der grösste Theil Mannit bleibt selbst noch bei 250° unverändert und zersetzt sich erst bei höherer Temperatur [1]). Unter gewissen Umständen bildet sich durch Abscheidung von noch mehr Wasser Mannid ($C_{12}H_{10}O_8$ s. S. 70). — Auf einem Platinblech lassen kleinere Mengen Mannit sich fast vollständig unzersetzt verflüchtigen. — Der Mannit oxydirt sich unter Vermittelung von Wasser und Platinmohr bei 30° bis 40° C. leicht an der Luft; es bildet sich neben etwas Kohlensäure und Ameisensäure Mannitsäure (s. S. 71), zugleich Mannitan und eine optisch unwirksame aber gährungsfähige Glucose, die Mannitose.

Bei höherer Temperatur, wenn sich die Masse in Folge der Reaction stark erhitzt, treten weitere Zersetzungsproducte auf, es zeigt sich Caramelgeruch und die Bildung flüchtiger Säuren [2]).

Bei langsamer Einwirkung von Salpetersäure entstehen ähnliche Producte wie durch Vermittelung von Platinmohr; bei stärkerem Erwärmen bildet sich Zuckersäure, etwas Schleimsäure und Traubensäure [3]), zuletzt Oxalsäure.

Ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt den Mannit in Nitromannit (S. 67). Mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, giebt er hauptsächlich Kohlensäure und Ameisensäure.

Mit 6 Thln. trockenem Bleihyperoxyd zusammengerieben erhitzt Mannit sich bis zur Entzündung. Er reducirt alkalische Kupferlösung nicht [4]), verhindert aber wie Zucker die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien. — Mannit reducirt reines und essigsaures Silberoxyd unter Bildung von

---

[1]) Favre, Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 11, S. 76; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 32, S. 362. — [2]) Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 118, S. 257; Jahresber. 1861. S. 731. — [3]) Carlet, Compt. rend. Bd. 53, S. 343. — [4]) Bodenhauer (Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 724) behauptet, dass reiner Mannit die alkalische Kupferlösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 30° bis 40° rascher reducire, aber in ganz geringer Menge auf 7 Aeq. Mannit ungefähr nur 2 Aeq. Kupferoxyd.

Metallspiegeln; salpetersaures Silber- und Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid und Goldchlorid werden selbst beim Sieden dadurch nicht reducirt (Hirzel).

Wasserstoffsuperoxyd bildet aus Mannit einen sauren Körper, der alkalische Kupferlösung reducirt. Mannit färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure selbst bei 100° kaum; es entsteht hierbei Mannitschwefelsäure.

Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erhitzt, bildet Mannit das mit Jodcaproyl isomere Hexyljodür $C_{12}H_{13}J$ [1]). Phosphorjodür (PJ_2) wirkt sehr energisch auf Mannit ein, ein Theil desselben verkohlt, während flüchtige Jodverbindungen, darunter Jodmethylen, überdestilliren [2]).

Beim Erhitzen von Mannit mit Oxalsäure auf 100° zerfällt diese ähnlich wie durch Glycerin in Kohlensäure und Ameisensäure.

Kalilauge zersetzt den Mannit selbst beim Kochen nicht; beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Bei der trocknen Destillation mit Kalk treten verschiedene flüchtige Producte auf, darunter Aceton und Metaceton.

Wässeriges Ammoniak bildet mit Mannit braune stickstoffhaltende Producte ähnlich wie mit Rohrzucker.

Bierhefe bringt in Mannit nicht Weingährung hervor. Lässt man Kreide und Käse (oder Leim, Pankreasgewebe, Eiweiss oder ähnliche Substanzen) mit Mannit bei 40° einige Wochen stehen, so bildet sich Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure und Weingeist; diese Producte treten aus nicht ermittelten Ursachen in wechselnden Quantitäten auf (13 bis 33 Proc. Weingeist). Ohne Zusatz von Kalk wird die Zersetzung unregelmässig, es tritt dann besonders bei Anwendung von Testikelgewebe eine kleine Menge von linkspolarisirenden gährungsfähigem Zucker auf [3]).

Verbindungen von Mannit mit Basen. Wird Kali- oder Natronhydrat mit Mannit in Weingeist von 85 Proc. gelöst, so scheiden sich in absolutem Alkohol unlösliche Verbindungen ab [4]).

Werden Baryt, Strontian oder Kalk mit Wasser (auf 100 Mannit 33 Kalkhydrat oder äquivalente Mengen der anderen Basen und 330 Thle. Wasser) einige Tage digerirt, so giebt das Filtrat mit 81 procentigem Weingeist gemengt weisse flockige Niederschläge, die bei Abschluss der Luft getrocknet, folgende Zusammensetzung haben [5]):

$$2\,BaO\,.\,C_{24}H_{28}O_{24};\quad SrO\,.\,C_{24}H_{28}O_{24};\quad 3\,CaO\,.\,C_{24}H_{28}O_{24}.$$

Ubaldini [6]) hat folgende Verbindungen erhalten:

$$4\,BaO\,.\,C_{12}H_{14}O_{12} + 10\,HO;\quad SrO\,.\,C_{12}H_{14}O_{12} + 8\,HO;\quad 2\,CaO\,.\,C_{12}H_{14}O_{12};$$
$$CaO\,.\,C_{12}H_{14}O_{12}.$$

Wird concentrirte wässerige Mannitlösung in ungenügender Menge

[1]) Erlenmeyer u. Wanklyn, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1861, S. 608; Jahresber. 1861. S. 731. — [2]) Buttlerow, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, S. 247. — [3]) Berthelot, Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 50, S. 334; Pasteur, Ibid. Bd. 52, S. 404. — [4]) Brendecke, Brandes' Archiv [2] Bd. 16, S. 49. — [5]) Hirzel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 131, S. 50. — [6]) Compt. rend. Bd. 45, S. 1016; Jahresber. 1857, S. 503.

in eine warme ammoniakalische Lösung von Bleizucker gegossen, so scheidet sich beim Stehen oder bei Zusatz von Weingeist die Verbindung $4\,PbO\,.\,C_{12}H_{10}O_8$ in kleinen Blättchen ab. Wird diese mit Wasser behandelt, so löst sich eine neutrale Verbindung auf, während eine bleireichere Verbindung $6\,PbO\,.\,C_{12}H_{10}O_8$ zurückbleibt.

Verbindungen von Mannit mit Säuren. Mannit vereinigt sich mit Säuren unter Abscheidung von Wasser; es entstehen hierbei entweder Mannitverbindungen: $C_{12}H_{14}O_{12}$, oder durch Austreten von mehr Wasser Mannitanverbindungen: $C_{12}H_{12}O_{10}$ in welchen Wasserstoff durch organische Radicale ersetzt ist.

Nitromannit.

Salpetersäure-Mannit, Knallmannit[1]). — Zusammensetzung: $C_{12}H_8O_6 + 6\,NO_5$ oder $C_{12}H_8(NO_4)_6O_{12}$. Es bildet sich bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder besser von einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Mannit; man übergiesst 1 Thl. Mannit mit $4^1/_2$ Thln. Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht und $10^1/_2$ Thln. Schwefelsäure, lässt das Gemenge $^1/_4$ Stunde stehen und vermischt dann mit viel Wasser, sammelt den Niederschlag und krystallisirt aus Alkohol um.

Der Nitromannit bildet dem Mannit ähnliche weisse seideglänzende Nadeln, er löst sich bei 13^0 in 34,4 Thln. Alkohol von 0,81 specif. Gewicht, bei 9^0 in 24,4 Thln. Aether[2]). Die Lösung ist optisch activ $[\alpha] = +\,48{,}8^0$, obgleich der Mannit optisch inactiv ist[3]). Der Nitromannit[4]) schmilzt bei 70^0; er zersetzt sich bei 90^0 (nach Tichanowitsch feucht bei 100^0, trocken erst bei 120^0) ohne Verpuffung; diese erfolgt beim raschen Erhitzen, so wie sehr heftig beim Schlag, nicht beim schwachen Reiben. Durch Einwirkung von Kupfer mit Schwefelsäure und etwas Wasser, so wie durch Schwefelammonium, saurem Ammoniumsulfit oder essigsaurem Eisenoxydul wird der Mannit regenerirt; Jodwasserstoff entwickelt Stickoxydul und Stickoxyd, der Rückstand enthält Mannit, und ausserdem eine geringe Menge einer bei 100^0 sich bräunenden Substanz[5]).

Mannitan.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{10}$[6]). Das Anhydrid des Mannits. Es entsteht aus Mannit durch Abscheidung von Wasser, wenn man ihn einige Zeit auf 200^0 erhitzt, oder indem man ihn längere Zeit mit rauchender Salzsäure kocht; ausserdem wird es durch Zersetzung der Man-

[1]) Compt. rend. Bd. 24, S. 89 u. 391; Bd. 25, S. 121; Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 397; Bd. 73, S. 59; Bd. 74, S. 347; Pharm. Centralbl. 1847, S. 892; 1849, S. 806; 1850, S. 49; 1852, S. 129; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 56, S. 337. — [2]) Loir, Bullet. de la Soc. chim. 1861, p. 113 et 115; Jahresber. 1861, S. 729. — [3]) Tichanowitsch, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 482; Jahresber. 1864, S. 582. — [4]) Er soll sich bei längerem Aufbewahren zersetzen; bei mir hat er sich seit vielleicht 16 Jahren ganz unverändert erhalten. [*F.*]

[5]) Mills, Jahresber. 1864, S. 584. — [6]) Berthelot, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 47, S. 297; Jahresbericht 1856, S. 655.

nitanverbindungen mit Wasser und wässerigen Säuren oder Basen erhalten. Durch seine grosse Löslichkeit in absolutem Alkohol lässt es sich leicht reinigen.

Das Mannitan ist ein dickflüssiger weisser etwas gefärbter Syrup, schwach süss schmeckend, leicht löslich in Wasser und absolutem Weingeist, unlöslich in Aether. Es verdampft beim Erhitzen auf 140° oder darüber zum Theil unverändert, stärker erhitzt wird es zersetzt; an der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an und geht allmälig in Mannit über. Mit Schwefelsäure giebt es eine zusammengesetzte Säure, deren Barytsalz in Wasser löslich ist.

Mannitanverbindungen[1]). Im Mannitan, $C_{12}H_{12}O_{10}$, können 4 At., oder nach Berthelot 6 At. Wasserstoff durch Radicale von Alkohol oder Säuren vertreten werden, demnach wäre also das Mannitan als $C_{12}H_8H_4O_{10}$ oder $C_{12}H_6H_6O_{10}$ zu bezeichnen. Die Mannitanverbindungen der Säuren entstehen leicht unter Abscheidung von Wasser, wenn Mannitan mit den betreffenden Säuren längere Zeit auf 100° bis 250° erhitzt wird. Sie entstehen in ähnlicher Weise auch aus Mannit, natürlich indem hier noch 2 At. Wasser weiter abgeschieden werden. Das so erhaltene Gemenge wird nach dem Erhitzen mit kohlensaurem Alkali oder mit Kalk versetzt, um die freie Säure zu sättigen, worauf Aether die Mannitanverbindung löst. Durch längeres oder stärkeres Erhitzen mit Wasser oder Alkohol, mit Säuren oder Basen werden die Mannitanverbindungen leicht zersetzt, indem Mannitan, oder weiter Mannit entsteht neben dem Hydrat, dem Aether oder dem Salz der betreffenden Säure.

Aethylmannitan: $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{12}H_{10}(C_4H_5)_2O_{10}$. Es wird erhalten, wenn man Mannit mit Kalihydrat, Aethylbromür und wenig Wasser 30 bis 40 Stunden auf 100° erhitzt, die Masse dann mit Aether auszieht und die ätherische Lösung verdampfen lässt. Es ist ein farbloser dünner Syrup, der sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist oder Aether löst und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung verdampft.

Chlorwasserstoff-Mannitan: $C_{12}H_{10}Cl_2O_6$. Weisse dem Mannit ähnliche mikroskopische Krystalle von bitterm gewürzhaftem Geschmack, sie lösen sich in Alkohol und Aether, schmelzen beim Erhitzen, aber erstarren beim Erkalten nur langsam krystallinisch. Die Verbindung wird erhalten durch längeres Erhitzen von Mannit mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr, Neutralisiren mit kohlensaurem Kali, Ausziehen mit Aether und Verdunsten der Lösung, worauf der Syrup einige Monate stehen muss, ehe sich Krystalle bilden.

Ameisensäure-Mannitan. Ist wohl noch nicht rein dargestellt; es bildet sich beim Erhitzen von Mannit mit überschüssiger Oxalsäure auf 110° unter Entweichen von Kohlensäure; es bleibt ein dünnflüssiger Syrup, der beim Erkalten erstarrt[2]).

---

[1]) Literatur s. b. Mannitan; und Chim. organ. par Berthelot, Bd. II, S. 197. — [2]) Knop, Pharm. Centralb. 1849, S. 803; Knop, Chem. Method. Leipzig 1859, S. 281; van Bemmelen: Jahresbericht 1858, S. 436.

Diacetyl-Mannitan: $C_{20}H_{16}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_4H_3O_2)_2O_{10}$. Die Verbindung bildet einen neutralen bitter schmeckenden Syrup, der sich in Wasser, Weingeist und Aether löst und beim vorsichtigen Erhitzen sich fast ohne Zersetzung verflüchtigt. Man stellt diesen Körper dar, indem man 15 bis 20 Stunden lang Mannit und Eisessig auf 200° bis 220° erhitzt; danach wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Aether ausgezogen und der mit Thierkohle entfärbte Auszug im Vacuum verdunstet.

Dibutyryl-Mannitan: $C_{28}H_{24}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_8H_7O_2)_2O_{10}$. Ist eine halbflüssige zähe neutrale Masse von bitterm Geschmack; löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und verflüchtigt sich fast ohne alle Zersetzung. Dieser Körper wird durch Erhitzen von Buttersäure mit Mannit in ähnlicher Weise wie die Acetylverbindung erhalten.

Tetrabutyryl-Mannitan: $C_{44}H_{36}O_{18} = C_{12}H_8(C_8H_7O_2)_4O_{10}$. Ein farbloses bitteres Oel, auf Platinblech ohne Rückstand verdampfend; es löst sich in Weingeist, wird aber durch Wasser wieder gefällt. Es bildet sich beim Erhitzen des Dibutyryl-Mannitan mit überschüssiger Buttersäure und wahrscheinlich auch beim Erhitzen von gleichen Theilen Buttersäure, Mannit und Schwefelsäure.

Dipalmityl-Mannitan, $C_{76}H_{72}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_{32}H_{31}O_2)_2O_{10}$, ist ein dem Palmitin ähnlicher weisser fester neutraler Körper, der sich in Aether löst und beim langsamen Verdunsten mikroskopische Krystalle bildet. Vorsichtig erhitzt verflüchtigt er sich grösstentheils, mit Wasser auf 240° erhitzt giebt er Palmitinsäure und Mannit. Zur Darstellung dieses Körpers wird die durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Mannit auf 120° erhaltene Masse mit etwas Aether und Kalkhydrat versetzt, auf dem Wasserbade digerirt und die Lösung verdampft.

Tetrastearyl-Mannitan: $C_{156}H_{148}O_{18} = C_{12}H_8(C_{36}H_{35}O_2)_4O_{10}$. Eine weisse dem Stearin ähnliche Substanz, nicht in Wasser, leicht in warmem Aether löslich; aus dieser Lösung scheiden sich beim längeren Stehen mikroskopische Krystalle ab; die geschmolzene und erstarrte Masse sieht wachsartig aus. Das Stearyl-Mannitan wird durch Erhitzen von Stearinsäure mit Mannit bei 250° gebildet und nach der bei der vorigen Verbindung angegebenen Methode gereinigt.

Nach Berthelot bildet sich beim Erhitzen der Tetrastearyl-Verbindung mit überschüssiger Stearinsäure ein Hexastearyl-Mannitan: $C_{228}H_{216}O_{22} = C_{12}H_6(C_{36}H_{35}O_2)_6O_{10}$, ein weisser dem Tristearin ähnlicher neutraler Körper.

Dibenzoyl-Mannitan: $C_{40}H_{20}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_{14}H_5O_2)_2O_{10}$. Wird durch zehnstündiges Erhitzen von Benzoësäure mit Mannit als harzartige halbweiche fadenziehende neutrale Masse erhalten, welche sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst.

Hexabenzoyl-Mannitan: $C_{96}H_{36}O_{22} = C_{12}H_6(C_{14}H_5O_2)_6O_{10}$.

Ein fester harzartiger Körper; er bildet sich beim Erhitzen von Mannit mit überschüssiger Benzoësäure.

Succinyl-Mannitan: $C_{20}H_{14}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_8H_4O_4)O_{10}$. Entsteht durch Erhitzen der Säure mit Mannit auf 170°; ist eine amorphe, neutrale in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse (van Bemmelen[1]).

Mannitweinsäure bildet sich beim Erhitzen von Weinsäure mit Mannit auf 100° bis 120°; das Kalksalz $6\,CaO\,.\,C_{60}H_{30}O_{64} + 12\,HO = 6\,CaO\,.\,C_{12}H_6(C_8H_4O_8)_6O_{16} + 12\,HO$, ist in Wasser löslich und wird durch Alkohol gefällt. Das Magnesiasalz, $6\,MgO$ enthaltend, ist in wässerigem Weingeist löslich.

Citro-Mannitan. Durch Erhitzen von Citronsäure mit Mannitan entsteht nach der Menge der Säure ein Citro-Mannitan: $C_{12}H_9(C_{12}H_5O_8)O_{10}$, oder ein Dicitro-Mannitan: $C_{12}H_{10}(C_{12}H_5O_8)_2O_{14}$, beides gelbliche neutrale Körper, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind (van Bemmelen).

Mannid.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_8$[2]). Dieser Körper, Mannit minus 4 HO, ward ein Mal beim längeren Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf 200° bis 250° C. neben Buttersäure-Mannitan erhalten. Es ist ein kaum noch flüssiger süsser Syrup, hintennach bitter schmeckend; es ist löslich in Wasser und auch in absolutem Weingeist, nicht in Aether; zerfliesst an der Luft durch Aufnahme von Wasser sehr rasch und geht dann allmälig in Mannit über. Es bildet mit Schwefelsäure eine Doppelsäure, deren Barytsalz amorph und in Wasser löslich ist. Mit Benzoësäure auf 200° C. erhitzt, giebt Mannid eine in Aether lösliche Verbindung.

Mannitschwefelsäuren.

Beim Lösen von Mannit in concentrirter Schwefelsäure bilden sich Mannitschwefelsäuren, welche sich von der beigemengten freien Schwefelsäure durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk oder Baryt trennen lassen; hierbei entstehen unter nicht genauer bestimmten Umständen Mannitdischwefelsäure und Mannittrischwefelsäure; beide Säuren sind nur in wässeriger Lösung oder in Verbindung mit Basen dargestellt. Die wässerigen Lösungen der Säuren wie der Salze geben beim Erhitzen Schwefelsäure; ob sich auch Mannit dabei bildet, ist nicht nachgewiesen.

Mannitdischwefelsäure; *Acide mannimonosulfurique* von Berthelot. Hiervon sind nur zwei Bleisalze dargestellt. Das eine scheidet sich aus, wenn die Lösung von Mannit in Schwefelsäure nach dem Neutralisiren

---

[1]) Jahresbericht 1858, S. 434 — [2]) Berthelot: Annal. de chim. et de phys., [3] Bd. 47, S. 312. Jahresbericht 1856, S. 657. — [3]) Favre: Annal. de chim. et phys. [3] Bd. 11, S. 77; Berthelot, Ibid. Bd. 47, S. 336. — [4]) Knop und Schnedermann: Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 132.

mit kohlensaurem Kalk mit Weingeist versetzt und mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker gefällt wird; der Niederschlag ist $4PbO(C_{12}H_{10}[S_2O_4]_2O_{12}) + 8PbO$. Wird die wässerige Lösung des Kalksalzes mit Bleiessig gefällt, so scheidet sich ein weisses Salz ab: $4PbO.(C_{12}H_{10}[S_2O_4]_2O_{12}) + 4PbO$.

Mannittrischwefelsäure; *Acide mannisesquisulfurique.* Diese Säure entsteht durch Auflösen von Mannit in Schwefelsäure wie die vorige und zeigt dieselben Eigenschaften. Das Kali- und das Natronsalz, $3KO.(C_{12}H_8[S_2O_4]_3O_{12}) + HO$ und $3NaO(C_{12}H_8[S_2O_4]_3O_{12}) + 3HO$, bilden gummiartige zerfliessliche Körper. Das Barytsalz, $3BaO(C_{12}H_8[S_2O_4]_3O_{12}) + 3HO$, wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt. Das Bleisalz, $3PbO(C_{12}H_8[S_2O_4]_3O_{12}) + 3HO$, ist eine amorphe zerfliessliche Masse.

Mannitphosphorsäure bildet sich beim Auflösen von Mannit in syrupdicker Phosphorsäure; das Kalksalz ist in Wasser löslich, durch Weingeist wird es gelatinös gefällt.

Mannitsäure.

Die durch Oxydation des Mannits mittelst Platinmohr gebildete Säure[1]) ist eine amorphe saure Masse, welche sich in jeder Menge in Wasser oder Weingeist, aber wenig in Aether löst. Man erhält dieselbe, wenn man Mannit mit 2 Thln. Platinmohr gemengt und befeuchtet bei 30° bis höchstens 40° einige Wochen der Luft aussetzt; die Masse wird mit Wasser ausgezogen, mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft. Die Mannitsäure färbt sich schon bei 80° und selbst beim Erhitzen der wässerigen Lösung; sie reducirt salpetersaures Silber und die alkalische Kupferlösung.

Die Mannitsäure zersetzt die kohlensauren Salze; ihre Salze sind nach der Formel $2MO.C_{12}H_{10}O_{12}$ zusammengesetzt; sie sind meistens amorph, leicht löslich in Wasser, werden durch Weingeist daraus gefällt und lösen sich dann nach dem Trocknen schwieriger; in kochendem Wasser kleben sie unter theilweiser Zersetzung zu harzartigen Massen zusammen. Sie sind leicht zersetzbar, besonders die mannitsauren Alkalien.

Mannitsaurer Kalk, $2CaO.C_{12}H_{10}O_{12}$, durch Lösen von kohlensaurem Kalk in Mannitsäure und Fällen mit Weingeist dargestellt, ist ein weisses Pulver, und schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem braunen Harz.

Mannitsaures Bleioxyd, $2PbO.C_{12}H_{10}O_{12}$, wird durch Fällen von Bleisalz mit Mannitsäure oder Kochen derselben mit Bleioxyd erhalten.

Mannitsaures Kupferoxyd, $2CuO.C_{12}H_{10}O_{12}$, wird durch Er-

[1]) v. Gorup-Besanez: Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 118, S. 257.

wärmen von wässeriger Mannitsäure mit basischem Kupfercarbonat und Verdampfen der Lösung im Vacuum in glänzend grünen leicht zerreiblichen Platten erhalten.

Mannitsaures Silberoxyd, $2AgO.C_{12}H_{10}O_{12}$, durch Zersetzen von mannitsaurem Kalk mit salpetersaurem Silber und Auswaschen des Breies mit kaltem Wasser erhalten, ist ein hellgrünes Pulver.

Dulcit.

Dulcose; Dulcin; Melampyrit; Evonymit.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}O_{12}$ oder $C_{24}H_{28}O_{24}$. Dem Mannit isomer. Hünefeld[1]) stellte das Melampyrin 1836 aus *Melampyrum nemorosum* und *M. vulgatum* dar. Eichler fand diese Substanz in *Scrophularia nodosa* und *Rhinantus Crista-Galli*; Laurent hatte aus einer Manna von Madagascar von unbekanntem Ursprung 1848 das Dulcit dargestellt; Gilmer zeigte, dass Melampyrit mit Dulcit und mit Evonymit von Kubel identisch sei.

Der Dulcit bildet farblose glänzende monoklinometrische Säulen; ist bei 16° in etwa 30 Thln. Wasser, wenig selbst in kochendem, leichter in verdünntem Weingeist löslich (nach Eichler in 1362 Thln. Weingeist von 0,835 specif. Gew.), in Aether ist er unlöslich. Die Lösung ist optisch inactiv.

Er wird leicht aus Dulcit-Manna durch Umkrystallisiren rein erhalten. Aus Melampyrum wird das Melampyrin gewonnen durch Auskochen des blühenden Krautes mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalk, Eindampfen der Lösung und Uebersättigen mit Salzsäure, wo der Zucker krystallisirt, der durch wiederholtes Lösen zu reinigen ist.

Der Dulcit schmilzt bei 182°, stärker erhitzt sublimirt ein Theil unzersetzt, ein kleiner Theil verwandelt sich unter Verlust von Wasser in Dulcitan; Dulcit zersetzt sich erst gegen 300° vollständiger unter Entwicklung brenzlicher Producte.

Er zeigt im Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Mannit. Mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, giebt er Schleimsäure, Oxalsäure, Traubensäure und etwas gährungsfähigen Zucker[2]). Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet Salpetersäure-Dulcit oder Nitrodulcit (S. 73) (Béchamp). Bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht die Dulcit-Schwefelsäure (S. 73). — Mit Zweifach-Jodphosphor giebt er

---

[1]) Hünefeld: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 7, S. 233; Bd. 9, S. 47; Eichler: Chem. Centralbl. 1859, S. 522; Jahresbericht 1856, S. 665; Laurent: Compt. rend. Bd. 30, S. 41; Bd. 31, S. 694; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 76, S. 358; Bd. 80, S. 345. Jacquelain: Compt. rend. Bd. 31. S. 625; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 345; Gilmer: Ebendas. Bd. 123, S. 372. Chem. Centralbl. 1862, S. 847; Jahresber. 1862, S. 479. Erlenmeyer u. Wanklyn: Ebendas. S. 480. Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1862, S. 641. Kubel: Journ. für prakt. Chem. Bd. 85; S. 372; Jahresbericht 1862, S. 48. — [2]) Carlet: Compt. rend. Bd. 51, S. 137; Bd. 53, S. 343.

die gleichen Producte wie Mannit[1]), so giebt er auch mit Jodwasserstoff Hexyljodür[2]). Mit Bierhefe versetzt, vergährt Dulcit nicht, er kann aber in ähnlicher Weise wie der Mannit in Gährung versetzt werden und giebt dann wie dieser Alkohol, Buttersäure, Milchsäure oder einen gährungsfähigen Zucker (s. S. 66). Durch Alkalien wird er schwierig verändert, und reducirt nicht die alkalische Kupferlösung.

Der Dulcit verbindet sich mit Basen. Aus einer heissen weingeistigen Lösung von Kali oder Natron und Dulcit scheiden sich beim Erkalten kleine Nadeln einer Verbindung ab, die an der Luft leicht Kohlensäure anzieht. Beim Kochen mit Barytwasser bildet sich die leicht krystallisirbare Verbindung $2\,BaO\,.\,C_{12}H_{12}O_{10} + 9\,HO$; über Schwefelsäure geht die Hälfte des Wassers fort.

Dulcit löst leicht Kalk. Mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung bildet er einen weissen Niederschlag, $6\,PbO\,.\,C_{12}H_{14}O_{12}$; eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung giebt einen hellblauen Niederschlag.

Der Dulcit verliert beim Erhitzen für sich (bei 200°) oder mit Säuren Wasser und bildet das dem Mannitan analoge Dulcitan[3]) $C_{12}H_{12}O_{10}$; dies ist ein schwerflüssiger neutraler Syrup, der sich in Wasser und absolutem Weingeist, aber nicht in Aether löst; es verflüchtigt sich merkbar bei 120° und geht bei Berührung mit Wasser allmälig, beim Erhitzen mit Barythydrat und Wasser rascher wieder in Dulcit über. — Der Dulcit verbindet sich mit Säuren unter Abscheidung von Wasser zu Verbindungen, die ähnlich wie beim Mannit theils Dulcit, theils Dulcitan enthalten.

Nitrodulcit; Salpetersäure-Dulcit[4]): $C_{12}H_8O_6\,.\,6\,NO_5$ oder $C_{12}H_8(NO_4)_6O_{12}$. Die Lösung von Dulcit in Salpetersäure scheidet beim Mischen mit der doppelten Menge Schwefelsäure allmälig erstarrenden Nitrodulcit ab, welcher aus Weingeist umkrystallisirt wird, und dann farblose biegsame Nadeln bildet, die bei ungefähr 70° schmelzen; dieser Körper entwickelt beständig Dämpfe von Salpetersäure und geht dadurch in das Vierfach-Nitrat $C_{12}H_{10}O_8\,.\,4\,NO_5 = C_{12}H_{10}(NO_4)_4O_{12}$ über; letzteres krystallisirt aus Weingeist in durchscheinenden Säulen, die bei 130° weich werden, bei 140° schmelzen und bei 145° sich zersetzen.

Dulcitschwefelsäure bildet sich beim Lösen von Dulcit in Schwefelsäure; das Barytsalz, $3BaO\,.\,C_{12}H_{12}(S_2O_4)_3O_{16}$, ist im Vacuum getrocknet ein amorphes Gummi, das sich im Wasser löst, durch Weingeist aber gefällt wird. Das Kalksalz verhält sich wie das Barytsalz, wird aber durch Weingeist nicht gefällt.

Die Dulcitanverbindungen werden in ähnlicher Weise wie die Mannitanverbindungen gewonnen und verhalten sich ihnen ähnlich.

Dibutyryldulcitan: $C_{12}H_{10}(C_8H_7O_2)_2O_{10}$. Ein neutrales geruchloses dickflüssiges Oel, das sich leicht in Alkohol oder Aether, wenig in Wasser löst.

---

[1]) Berthelot, Chim. organ. Bd. 2, S. 208. — [2]) Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1862, S. 641. — [3]) Berthelot, Chim. organ. Bd. 2, S. 209. — [4]) Béchamp, Compt. rend. Bd. 51, S. 257.

Distearyldulcitan: $C_{12}H_{10}(C_{36}H_{35}O_2)_2O_{10}$, ist ein neutraler fester weisser Körper. Aehnlich zeigt sich das

Tetrastearyldulcitan: $C_{12}H_8(C_{36}H_{35}O_2)_4O_{10}$.

Dibenzoyldulcitan, $C_{12}H_{10}(C_{14}H_5O_2)_2O_{10}$, ist ein dem Terpentin ähnlicher Körper. Die Dulcitweinsäure bildet ein Kalksalz (bei 110° getrocknet) $= 2CaO.C_{12}H_{10}(C_8H_4O_8)_2O_{12} + 8HO$.

Quercit.

Eichelzucker. Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{10}$, oder $C_{24}H_{24}O_{20}$. Isomer mit Mannitan. Dieser Körper ward 1849 von Braconnot[1]) in den Früchten von *Quercus racemosa* und *Q. sessiliflora* gefunden, von Dessaignes[2]) und Berthelot[3]) näher untersucht. Der Quercit bildet harte farblose monoklinische Krystalle von süssem Geschmack; sie lösen sich in 8 bis 10 Theilen kaltem Wasser, leicht in heissem wässerigen Weingeist; die Lösung polarisirt rechts $[\alpha] = + 35{,}5°$.

Zur Darstellung von Quercit wird der wässerige Auszug mit Kalk gefällt, worauf man das Filtrat mit Hefe in Gährung versetzt, um gährungsfähigen Zucker zu zerstören; die nochmals filtrirte Flüssigkeit wird dann zum Syrup eingedampft, in welchem sich allmälig Krystalle von Quercit absetzen, die nach dem Abwaschen mit kaltem Weingeist aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden.

Der Quercit schmilzt erst bei 235°, wobei ein Theil unverändert sublimirt, ein kleiner Theil zugleich verkohlt. Mit Salpetersäure gekocht, giebt Quercit Oxalsäure, aber keine Schleimsäure; mit Salpetersäure und Schwefelsäure giebt er ein harzartiges Salpetersäure-Quercit; mit concentrirter Schwefelsäure die Quercitschwefelsäure. Der Quercit verbindet sich mit Basen; mit Baryt bildet er eine amorphe leicht lösliche Verbindung: $2BaO.C_{24}H_{24}O_{20} + HO$. Beim Erhitzen mit den betreffenden Säuren bildet sich Distearylquercit: $C_{12}H_{10}(C_{36}H_{35}O_2)_2O_{10}$; Dibenzoylquercit und Quercitweinsäure, deren Kalksalz ist: $6CaO.C_{12}H_{10}(C_8H_4O_8)_4O_{16} + 4HO$.

Pinit.

Fichtenzucker. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{10}$, isomer mit Quercit und Mannitan. Dieser Körper ward 1855 von Berthelot[4]) aus dem Safte der californischen Fichte (*Pinus Lambertiana*) dargestellt, von ihm und später von Johnson[5]) untersucht. Der Pinit bildet farblose warzenförmige

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 27, S. 392; Pharm. Centralbl. 1850, S. 92. — [2]) Compt. rend. Bd. 33, S. 308 et 462; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 103 u. 251. — [3]) Chim. organ., Bd. II, S. 218. — [4]) Annal. de chim. et de phys. Bd. 46, S. 76; Bd. 54, S. 84; Chem. Centralbl. 1855, S. 699; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 67 S. 233; Bd. 73, S. 159; Chim. org. Bd. 2, S. 213. — [5]) Sillim. Americ. Journ. [2] Vol. 22, S. 6; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 70, S. 245.

krystallinische Massen, welche man aus dem an den Stämmen der *Pinus Lambertiana* ausfliessenden Safte erhält, indem man die Masse mit Wasser auszieht und das Filtrat nach Behandlung mit Thierkohle verdunstet. Oder man entfärbt die weingeistige Lösung mit Thierkohle und versetzt das Filtrat mit Aether, worauf allmälig der Zucker krystallisirt. Er schmeckt fast so süss wie Candiszucker, hat ein specifisches Gewicht von 1,52, löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich schwierig in Branntwein, in absolutem Weingeist und Aether ist er unlöslich; in Lösung zeigt er das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 58{,}6^0$. Er schmilzt über 150° und zersetzt sich erst über 250° vollständig unter Entwickelung brenzlicher Producte und des Caramelgeruchs. Salpetersäure bildet Nitroverbindungen und wenig Oxalsäure; er löst sich in kalter Schwefelsäure zu Pinitschwefelsäure; beim Erhitzen mit der Säure wird er verkohlt; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er nicht verändert. Er lässt die alkalische Kupferlösung unverändert, reducirt aber salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak.

Pinit verbindet sich mit Basen; mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung giebt er einen Niederschlag: $4\,PbO \cdot C_{12}H_{12}O_{10}$. Beim Erhitzen mit Säuren bildet Pinit ähnliche Verbindungen wie Mannit; diese Verbindungen werden wie die Mannitverbindungen dargestellt und verhalten sich diesen ähnlich.

Distearylpinit: $C_{12}H_{10}(C_{36}H_{35}O_2)_2O_{10}$, und Tetrastearylpinit: $C_{12}H_8(C_{16}H_{35}O_2)_4O_{10}$ sind beide weisse feste Körper, die sich ähnlich wie Stearin verhalten. Dibenzoylpinit: $C_{12}H_{10}(C_{14}H_5O_2)_2O_{10}$, und Tetrabenzoylpinit: $C_{12}H_8(C_{14}H_5O_2)_4O_{10}$, sind feste harzartige Körper, unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether.

Die Pinitweinsäure bildet mit Kalk ein Salz: $6\,CaO \cdot C_{12}H_6(C_8H_4O_8)_6O_{16} + 12\,HO$.

Isodulcit

haben Hlasiwetz und Pfaundler[1]) wegen der Isomerie mit dem Dulcit einen zuckerähnlichen durch Spaltung des Quercitrins erhaltenen Körper genannt $C_{12}H_{14}O_{12}$, der danach verschieden ist von dem in gleicher Weise erhaltenen Quercitrinzucker Rigaud's (s. S. 62). Der Isodulcit schiesst leicht in grossen regelmässigen harten Krystallen an, die mit denen des Rohrzuckers fast ganz übereinkommen. Der Isodulcit schmeckt süsser als Glucose, löst sich in 2 Thln. Wasser von 18°, und ist auch leicht löslich in absolutem Alkohol; die Lösung polarisirt rechts. Dieser Körper verliert bei 110° 2 Aeq. Wasser, er wird durch Alkalien wie durch Säuren gelb gefärbt; mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure giebt er eine krystallisirbare explosible Nitroverbindung $C_{12}H_9(NO_4)_3O_{10}$; verdünnte Salpetersäure giebt beim Kochen wenig Oxalsäure, hauptsächlich

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 362.

eine der Zuckersäure ähnliche Säure; alkalische Kupferlösung wird reducirt; 106 Thle. Isodulcit bilden ebenso viel Kupferoxydul wie 100 Thle. Glucose.

Phycit

nennt Lamy[1]) eine dem Mannit ähnliche Substanz, nach ihm $C_{24}H_{30}O_{24}$, welche er aus *Protococcus vulgaris* durch Ausziehen mit Alkohol darstellt. Phycit krystallisirt in durchsichtigen farblosen Prismen von süssem Geschmack, er löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, ist optisch inactiv, schmilzt bei 102° C.; bei höherer Temperatur wird er zersetzt; Salpetersäure giebt damit Oxalsäure, Schwefelsäure verbindet sich damit zu einer Säure, Alkalien zersetzen ihn schwierig, er ist nicht gährungsfähig.

Pectinstoffe[2]).

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe in den Pflanzen allgemein vorkommender Stoffe, welche sich namentlich im Mark fleischiger Früchte und in Wurzeln finden; diese Substanzen sind amorph, schwierig rein darzustellen und leicht veränderlich, sie sind daher trotz mehrfacher ausgedehnter Untersuchungen sehr ungenügend bekannt, und die Angabe über ihre Eigenschaften wie über Zusammensetzung sind durchaus widersprechend. Es scheint, dass die Menge und Art der Aschenbestandtheile wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften dieser Körper haben. In den unreifen Früchten, so wie in fleischigen Wurzeln wie Rüben, soll sich neben Cellulose ein in Wasser, Weingeist und Aether unlöslicher Körper finden, die Pectose; diese Substanz wird beim Reifen der Früchte durch Einwirkung eines in denselben enthaltenen Ferments, der Pectase, löslich; ebenso wird sie durch Kochen mit Wasser, wässerigen Säuren oder Alkalien in lösliche Körper verwandelt, die unter gewissen Umständen Gallerte bilden.

Die Pectose ist für sich noch nicht dargestellt, weil sie sich ohne Umsetzung nicht lösen und von Cellulose trennen lässt, löst man die letztere durch Kupferoxyd-Ammoniak, so geht zugleich die Pectose in Pectin über, welches mit Kupferoxyd-Ammoniak verbunden zurückbleibt, ohne seine Form geändert zu haben; unter dem Mikroskop lässt sich so erkennen, dass die Pectose das Innere der Zellenwände auskleidet.

Die Pectose geht beim Reifen der Früchte sowie durch Entwickelung von Säuren oder Alkalien zunächst in Pectin über.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 35, S. 129. — [2]) Braconnot; Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 28, S. 173; Bd. 30, S. 96; Bd. 47, S. 266; Bd. 72, S. 433; Frémy: Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 24, S. 9; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 312; Bd. 67, S. 257.; Chodnew, Ebendas. Bd. 51, S. 356. Nach Frémy's neuester Mittheilung (Compt. rend. 1867. Bd 64, S. 244) sind die Pectinstoffe polymere Modificationen der Verbindung $C_8H_5O_7$; das Pectin ist $C_{40}H_{25}O_{35}$; die Pectinsäure $C_{32}H_{20}O_{28}$; die Parapectinsäure $C_{24}H_{15}O_{21}$; die Metapectinsäure $C_8H_5O_7$.

Zur Darstellung des letzteren versetzt man den Saft sehr reifer Birnen behufs Abscheidung von Kalk mit Oxalsäure, fällt das Eiweiss mit Gerbsäure und aus dem Filtrate dann das Pectin durch Weingeist. Aus dem Saft von Aepfeln fällt, nachdem Eiweiss durch Erhitzen abgeschieden ist, Weingeist unreines Pectin, welches durch Auflösen in angesäuertem Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt wird. Ebenso erhält man aus dem ausgewaschenen Brei von Rüben oder Aepfeln das Pectin durch Kochen mit Wasser und wenig Salzsäure, und Fällen mit Weingeist; durch Auswaschen mit Aether und Alkohol, wiederholtes Lösen in angesäuertem Wasser und Fällen mit Weingeist wird es gereinigt.

Das Pectin (nach Frémy: $C_{64}H_{48}O_{64}$; nach Chodnew: $C_{28}H_{21}O_{24}$) ist meist amorph, geschmacklos, neutral; es löst sich leicht in Wasser, die Lösung ist schleimig und dickflüssig, aber nur bei Gegenwart von Eiweiss gallertartig; Alkohol fällt das Pectin aus der concentrirten Lösung in Fäden, aus verdünnten Lösungen als Gallerte; die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt, nicht durch Bleizucker oder Gallustinctur.

Das Pectin wird bei höherer Temperatur zersetzt; Salpetersäure bildet damit erhitzt Zuckersäure und Schleimsäure. Durch längeres Kochen mit Wasser wird das Pectin zu Parapectin, wobei die Lösung die gummiartige Beschaffenheit verliert; durch Weingeist wird das Parapectin ($C_{64}H_{48}O_{64}$, bei 140° getrocknet $C_{64}H_{46}O_{62}$) als amorpher neutraler Körper gefällt. Es löst sich in Wasser, diese Lösung wird durch essigsaures Blei gefällt ($2\,PbO\,.\,C_{64}H_{46}O_{62}$).

Durch Kochen mit verdünnten Säuren gehen Pectin und Parapectin rasch in Metapectin über, das sich auch in überreifen Früchten finden soll; es hat die gleiche Zusammensetzung wie Parapectin, ist in Wasser mit saurer Reaction löslich, in Alkohol aber unlöslich; aus der wässerigen Lösung fällt Weingeist, nach Zusatz von etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure, gallertartige Verbindungen. Chlorbarium fällt das gelöste Metapectin (Unterschied von Pectin und Parapectin).

Das Pectin geht durch Behandlung von verdünnten wässerigen Alkalien, sowie durch Einwirkung von Pectase zuerst in Pectosinsäure ($C_{64}H_{46}O_{62}$) über, wobei die Lösung sogleich oder nach Zusatz von etwas Säure zu Gallerte gesteht. Die Pectosinsäure ist amorph, sauer; sie löst sich nicht in angesäuertem, ein wenig in reinem leicht in kochendem Wasser, beim Erkalten Gallerte bildend. Die pectosinsauren Salze sind amorph gallertartig, lösen sich in verdünnten erwärmten Säuren (Unterschied von Pectinsäure); durch Einwirkung von überschüssiger Base gehen sie leicht in Pectinsäure über.

Pectin und Pectose gehen bei fortgesetzter Einwirkung von Pectase oder von wässerigen Alkalien in Pectinsäure über (nach Frémy: $C_{32}H_{22}O_{30}$; nach Chodnew: $C_{28}H_{20}O_{26}$); ob diese Säure in den Pflanzen schon fertig gebildet ist oder erst beim Extrahiren derselben entsteht, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung der Pectinsäure wird Rübenbrei ausgewaschen, und

der Rückstand selbst oder das daraus mit salzsäurehaltendem Wasser dargestellte Pectin mit verdünnten reinem oder kohlensaurem Natron gekocht, die Lösung mit Säure gefällt, und der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet; durch Auflösen in Ammoniak, Fällen mit Salzsäure, Auswaschen mit Wasser, zuletzt mit Weingeist wird die Pectinsäure gereinigt. Sie ist feucht eine farblose durchsichtige Gallerte, getrocknet ist sie eine hornartige Masse; sie ist sauer, fast unlöslich in kaltem Wasser, kaum beim Sieden etwas löslich, unlöslich in Weingeist oder Aether. Sie quillt beim Sieden mit Wasser etwas auf, beim Kochen damit geht sie in Parapectinsäure über und löst sich auf. Bei Gegenwart kleiner Mengen einiger Salze, so von citronsaurem, äpfelsaurem oder oxalsaurem Ammoniak, löst Pectinsäure sich in Wasser; die Lösung ist sauer und giebt auf Zusatz von Weingeist eine in kochendem Wasser sich lösende beim Erkalten sich abscheidende Gallerte. Die pectinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen Salze sind unlösliche gallertartige durchsichtige Massen; Chodnew hat die Salze von Kali, Kalk, Baryt, Kupferoxyd und Silber ($2MO \cdot C_{28}H_{20}O_{26}$) untersucht, Frémy das Blei- und Silbersalz ($2MO \cdot C_{32}H_{20}O_{28}$).

Die Pectinsäure giebt beim Erhitzen mit Salpetersäure Oxalsäure und Schleimsäure; beim Kochen mit verdünnten Säuren oder wässerigen Alkalien geht sie in Metapectinsäure über.

Die durch längeres Kochen der Pectinsäure mit Wasser erhaltene Parapectinsäure bildet sich auch beim Erhitzen der pectinsauren Salze auf 150°. Die wässerige Lösung wird durch Weingeist gefällt. Die Säure ist amorph, ohne Rotationsvermögen, und reagirt sauer, sie reducirt die alkalische Kupferlösung, ist aber nicht gährungsfähig; die parapectinsauren Alkalien sind leicht löslich.

Bei längerem Erhitzen der Pectinsäure mit Wasser bildet sich Metapectinsäure, das Endproduct der Zersetzung, in welcher die verschiedenen Pectinstoffe mittelbar oder unmittelbar übergehen. Die Metapectinsäure (*Acide cellulique*) tritt als Umwandlungsproduct der Pectinstoffe in den verschiedenen Pflanzentheilen auf. Sie entsteht aus den verschiedenen Pectinstoffen bei Einwirkung von Säuren oder Basen. Die Metapectinsäure ist amorph und zerfliesslich, leicht löslich in Wasser, sie reducirt die alkalische Kupferlösung, sowie Silber- und Goldlösung. Die Metapectinsäure ist stark sauer, zersetzt die kohlensauren Salze und neutralisirt auch die starken Basen; ihre Salze sind alle löslich mit Ausnahme des basischen Bleisalzes ($2PbO \cdot C_8H_5O_7$).

Glucoside.

Sacharide. Wie früher erwähnt, können sich Rohrzucker, Glucose, Stärkmehl und ähnliche Körper mit Säuren unter Abscheidung von Wasser verbinden; diese Verbindungen werden unter bestimmten Bedingungen in der Art zersetzt, dass daraus Zucker frei wird. Es finden sich nun besonders im Pflanzenreich eine Reihe ähnlich sich verhaltender Stoffe, das sind die Glucoside; der zuerst als eine Zuckerverbindung erkannte Körper ist das Amygdalin [1]), bald darauf wurde Salicin und Phloridzin (s. S. 84 und S. 92) als analoge Körper erkannt; jetzt ist die Zahl der natürlichen Glucoside sehr gross und vergrössert sich von Jahr zu Jahr. Viele der jetzt als Glucoside erkannten Körper wurden früher zum Theil zu den sogenannten indifferenten Stoffen oder den Bitterstoffen gezählt, manche zu den Alkaloiden, wie Solanin, selbst Salicin und andere. Voraussichtlich wird die Zahl der Glucoside sich noch bedeutend vermehren und es wird dann eher möglich sein als jetzt sie zu gruppiren.

Die Glucoside sind bisher nur im Pflanzenreich (das Chitin ist das einzige bis jetzt bekannte animalische Glucosid) gefunden und noch keines der natürlich vorkommenden ist künstlich dargestellt. Sie bestehen meistens aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wenige enthalten auch Stickstoff; die Myronsäure daneben noch Schwefel. Sie sind zum Theil löslich in Wasser und in Weingeist, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Glucoside sind meistens neutral, können aber dennoch sich mit Metalloxyden verbinden; einige Glucoside haben aber saure Eigenschaften, so die Gallusgerbsäure, Myronsäure u. s. w. Beim Erhitzen mit Wasser werden sie erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt, leichter beim Erhitzen mit verdünnter Säure oder zuweilen auch durch wässerige Alkalien; sie zerlegen sich hierbei meistens unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Zucker (oder Zersetzungsproducte desselben) und in einen zweiten Körper, der zuweilen krystallisirbar, zuweilen amorph oder harzartig ist. In gleicher Weise wie durch Säuren werden die Glucoside häufig durch Fermente zerlegt, durch Emulsin, Hefe, Speichel u. s. w., wobei dann die durch Gährung des Zuckers entstehenden Zersetzungsproducte auftreten. Der bei der Zerlegung resultirende Zucker ist zuweilen eigenthümlich, zuweilen Glucose, mancher Zucker ist nicht gährungsfähig; ob der abgeschiedene Zucker in den Glucosiden selbst schon als solcher enthalten war, oder sich erst durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten aus der ursprünglichen Zuckerart bildete, ist bis jetzt nicht entschieden. Das neben dem Zucker auftretende Spaltungsproduct ist häufig neutral, zuweilen eine Säure.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 22, S. 1 (1837).

Amygdalin.

Ein Glucosid aus den bitteren Mandeln, von Robiquet und Boutron entdeckt, genauer untersucht von Liebig und Wöhler [1]), welche den Zusammenhang zwischen diesem Körper und seinen Zersetzungsproducten nachwiesen und es als eine Zuckerverbindung erkannten; das erste Beispiel einer solchen Verbindung. — Zusammensetzung: $C_{40}H_{27}NO_{22}$, vielleicht $C_{14}H_6O_2 . HCy . 2\,C_{12}H_{10}O_{10}$; krystallisirt $C_{40}H_{27}NO_{22} + 6\,HO$. Das Amygdalin findet sich ausser in den bitteren Mandeln in den Kernen von Aprikosen, Pfirsichen, von *Prunus Laurocerasus*, von *Prunus domestica*, den Kernen, Blüthen, Blättern und der Rinde von *Prunus padus* u. a. m.; manche Pflanzentheile sollen amorphes Amygdalin enthalten; ob man annehmen darf, dass alle Pflanzentheile, welche bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltendes Bittermandelöl geben, ursprünglich Amygdalin enthalten, bleibt noch nachzuweisen [2]).

Das krystallisirte Amygdalin bildet glänzendweisse geruchlose Krystallschuppen von schwach bitterem Geschmack; es löst sich bei 10° in 12 Thln., beim Sieden in sehr geringer Menge Wasser; es ist bei 10° in 148 Thln. Alkohol von 0,939, und in 904 Thln. Alkohol von 0,819 specif. Gewicht löslich; beim Sieden löst es sich in 11 bis 12 Thln. solchen Alkohols [3]), in Aether ist es unlöslich. Die Krystalle verwittern schon über Schwefelsäure; bei 110° getrocknet sind sie wasserfrei.

Man erhält das Amygdalin am besten aus bitteren Mandeln, welche zuerst durch kaltes Auspressen von fettem Oel befreit sind. Die Kleie wird zweimal mit 95procentigem Weingeist ausgekocht, von der ausgepressten Masse nach Absonderung des ausgeschiedenen Oels etwa drei Viertel des Weingeist abdestillirt und dann der Rückstand mit seinem halben Volum Aether gemengt, worauf sich beim Stehen alles Amygdalin abscheidet. Das so erhaltene unreine Amygdalin wird durch Abpressen zwischen Papier und Ausziehen mit Aether von allem anhängenden fetten Oel befreit und dann aus Weingeist umkrystallisirt. 100 Theile bittere Mandeln geben 2,5 bis 3 Thle. Amygdalin.

Aus Kirschlorbeerblättern wird durch Ausziehen des weingeistigen Extracts mit Aether, Behandeln des in Wasser gelösten Rückstandes mit Bleisalz und Auskochen des Niederschlags mit Weingeist eine amorphe harzähnliche, in Wasser und Alkohol lösliche Masse erhalten, welche nicht krystallisirt, aber bei der Zersetzung dieselben Producte wie Amygdalin giebt, daher amorphes Amygdalin wäre [4]).

Das trockne Amygdalin schmilzt bei höherer Temperatur und zersetzt sich über 160°; bei der trocknen Destillation zeigt sich der Geruch nach Caramel. Durch Erhitzen mit Salpetersäure oder mit Braunstein

---

[1]) Robiquet u. Boutron-Charlard, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 44, S. 452. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 25, S. 175. Liebig u. Wöhler, Ebend. Bd. 22, S. 1. — [2]) Wicke, Ebend. Bd. 79, S. 79; Bd. 81, S. 241. — [3]) Wittstein, Chem. Centralbl. 1865, S. 142. — [4]) Winckler, Buchner's Repert. Bd. 65, S. 1.

und Schwefelsäure bildet sich Benzoësäure, Bittermandelöl und Kohlensäure oder Ameisensäure. Chlor verwandelt feuchtes Amygdalin in eine weisse zerreibliche Masse; rauchende Salzsäure bildet damit Salmiak, Mandelsäure (S. 82) und Huminsubstanzen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Säure bildet sich neben Zucker Bittermandelöl, Blausäure und Ameisensäure. Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser bildet sich Ammoniak und Amygdalinsäure (S. 81). Uebermangansaures Kali bildet benzoësaures und cyansaures Salz, welches letztere sich dann leicht weiter zerlegt.

Wird Amygdalin in hinreichend Wasser gelöst, mit gelöstem frischem Emulsin, wie es in süssen oder bitteren Mandeln sich findet, zusammengebracht, so zerfällt es in Benzoylaldehyd, Blausäure und Zucker:

$$C_{40}H_{27}NO_{22} + 4HO = C_{14}H_6O_2 + C_2NH + 2C_{12}H_{12}O_{12}.$$

1 Thl. Emulsin in 10 Thle. Wasser gelöst zerlegt 10 Thle. Amygdalin, welche in 100 Thle. Wasser gelöst sind; die Zerlegung geht nur bei Gegenwart von hinreichend Wasser, um die Zersetzungsproducte zu lösen, und am schnellsten bei 20° bis 30° vor sich; durch Erhitzen zum Sieden verliert das Emulsin seine fermentirende Wirkung und erhält sie auch nach dem Erkalten nicht wieder. Durch Zusatz von starken Basen, Natron, Kalk u. s. w., oder starken Säuren, wird die Wirkung des Emulsins verlangsamt. Durch gewöhnliches Pflanzeneiweiss, Diastase, Bierhefe, Kälberlab, Speichel u. dergl. Substanzen wird Amygdalin kaum oder nur sehr langsam zersetzt; Bierhefe unter Zusatz von Natronbicarbonat bewirkt nach Rancke vollständige Zersetzung.

Das gegenseitige Verhalten des Amygdalins und Emulsins ergiebt, dass zur vollständigen Umsetzung des ersteren behufs der Gewinnung von Bittermandelöl der gestossene Mandelkuchen mit der hinreichenden Menge warmen Wassers einige Zeit digerirt werden muss, ehe zum Sieden erhitzt werden darf. Pettenkofer[1]) trägt 12 Thle. Mandelkuchen in 100 bis 120 Thle. siedendes Wasser, lässt 15 bis 30 Minuten sieden und setzt zu dem erkalteten Brei 1 Thl. zerstossenen Mandelkuchen, mit 6 bis 7 Thln. kaltem Wasser zuerst angerührt, nach 12stündiger Maceration wird destillirt.

Amygdalinsäure.

Zersetzungsproduct des Amygdalins, von Liebig und Wöhler[2]) entdeckt. Zusammensetzung: $C_{40}H_{26}O_{24}$; es entsteht bei Einwirkung von wässerigen Alkalien auf Amygdalin, $C_{40}H_{27}NO_{22} + 2HO = C_{40}H_{26}O_{24} + NH_3$.

Die Amygdalinsäure ist eine amorphe gummiartige Masse, von saurem Geschmack, sie zerfliesst an feuchter Luft, in dem concentrirten Syrup zeigen sich bei längerem Stehen nur wenige Zeichen von Krystalli-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, S. 77. Pettenkofer erhielt aus 100 Thln. Mandelpresskuchen so $1\frac{3}{4}$ Thle. Bittermandelöl. — [2]) Liebig und Wöhler, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 22, S. 11.

sation; die Lösung hat das Rotationsvermögen $[\alpha] = -40^0\,19'$. — Die Säure löst sich wenig in wässerigem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol oder Aether.

Um Amygdalinsäure darzustellen, wird Amygdalin mit Barytwasser gekocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Die Flüssigkeit wird mit Kohlensäure gesättigt, das Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung verdampft. Die Amygdalinsäure zerfällt beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure, Ameisensäure und Benzoylwasserstoff, sie reducirt das Silberoxyd. Die Amygdalinsäure verbindet sich mit Basen ohne Abscheidung von Krystallwasser, die Salze sind unkrystallisirbar, die neutralen Salze sind in Wasser löslich; die Lösungen polarisiren links.

Amygdalinsaurer Baryt, $BaO.C_{40}H_{26}O_{24}$ (?), ist ein amorphes Salz, welches bei 190° undurchsichtig porcellanartig wird. Auch die Salze von Kalk und Zinkoxyd sind amorph und in Wasser löslich. Ein basisches Bleisalz wird aus amygdalinsaurem Baryt auf Zusatz von Bleizuckerlösung und Ammoniak als weisser Niederschlag gefällt, der sich beim Auswaschen allmälig löst.

Amygdalinsaures Aethyloxyd[1]) bildet sich bei Einwirkung von Salzsäuregas auf einem Brei von Amygdalin mit Alkohol; Aether löst aus der braunen Flüssigkeit den Amygdalinsäureäther als einen braunen Syrup, der sich in heissem Wasser unter Zersetzung löst.

Mandelsäure.

Diese mit der Anissäure, der Kresotinsäure, dem salicylsauren Methyloxyd und der Oxyphenylessigsäure (Phenoxacetsäure) isomere Säure, von der Zusammensetzung: $HO\,.\,C_{16}H_7O_5$, ist schon Bd. II, S. 350 beschrieben worden.

Seitdem sind von Naquet und Louguinine neue Beobachtungen[1]) über die Mandelsäure gemacht, welche sie Formobenzoylsäure nennen, die hier Platz finden mögen.

Die günstigste Darstellungsmethode ist nach ihnen folgende: In einem Kolben, welcher 8 bis 10 Liter fasst, bringt man 100 Grm. Bittermandelöl, 5 Liter Wasser, eine dreimal so grosse, als theoretisch nöthig ist, auf $^1/_{10}$ verdünnte Menge Blausäure und einen kleinen Ueberschuss gewöhnlicher Salzsäure. Der Kolben wird mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbunden und darauf im Sandbade dreissig Stunden lang bis zum gelinden Kochen erhitzt. Der Kolbeninhalt wird hierauf in einer Porcellanschale zuletzt im Wasserbade zur Trockne verdampft, bis alle freie Salzsäure verjagt ist, und der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher die gebildete Mandelsäure nebst kleinen Mengen von Benzoësäure und unverändertem Bittermandelöl aufnimmt. Um sie hiervon zu reinigen, wird die bei freiwilliger Verdunstung des Aethers hinterbleibende

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 139, S. 299 ff.

gebräunte Masse mit kaltem Wasser behandelt. Die filtrirte wässerige Lösung hinterlässt beim Verdampfen im Wasserbade reine Mandelsäure, dem Gewichte nach 50 bis 55 Procent von dem angewandten Bittermandelöl.

Mandelsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{16}H_7O_5$, wie die nächst folgende Verbindung dargestellt, hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als Oel, welches erst nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum krystallisirt. Es krystallisirt desto leichter, je reiner es ist, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 113° C.

Mandelsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{16}H_7O_5$, entsteht bei Erhitzen von im Vacuum getrocknetem mandelsauren Silberoxyd mit Jodäthyl in hermetisch verschlossenen Röhren auf 100° C. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und ist nach 12stündigem Erhitzen beendet. Das Product wird mit Aether behandelt und das gebildete Jodsilber wiederholt damit ausgezogen. Das mandelsaure Aethyloxyd hinterbleibt beim Verdunsten der filtrirten Aetherlösung als krystallisirte, durch etwas Jod gelblich gefärbte Substanz. Durch wiederholtes Auspressen und Umkrystallisiren aus Aether davon befreit, sind die Krystalle weiss. Die Verbindung schmilzt bei 75° C., ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich.

Aceto-mandelsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{16}\begin{Bmatrix} H_6 \\ C_4H_3O_2 \end{Bmatrix}O_5$.

Uebergiesst man in einem Kolben 25 Grm. ganz trockene Mandelsäure mit überschüssigem Essigsäurechlorid, so erfolgt lebhafte Reaction unter Bildung von Salzsäure, ohne dass jedoch die Masse sich erheblich erhitzt. Wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat, wird der Hals des Kolbens zugeschmolzen und dieser im Wasserbade 24 Stunden lang erhitzt unter zeitweisem Oeffnen zur Prüfung, ob sich noch Salzsäure entwickelt. Nach Beendigung der Reaction wird der Kolbeninhalt in einer Schale mit Alkohol übergossen, um das überschüssige Essigsäurechlorid zu zersetzen, wobei die gebildete Aceto-Mandelsäure zugleich ätherificirt wird. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruchs nach Salzsäure und Essigäther, hinterbleibt eine bräunliche nach Honig riechende syrupartige Masse, welche nach mehrtägigem Stehen im Vacuum krystallisirt. Die noch von bräunlichem Oel durchtränkte feste Masse wird zwischen Fliesspapier ausgepresst und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Auspressen vollends gereinigt.

Das so bereitete aceto-mandelsaure Aethyloxyd krystallisirt in weissen feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, riecht eigenthümlich etwas an Honig erinnernd, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 74° C. Die geschmolzene Verbindung braucht längere Zeit selbst bei niederer Temperatur, um wieder in den festen Zustand überzugehen.

Salicin.

Ein in der Weiden- und Pappelrinde enthaltenes Glucosid. Von Leroux[1]) (1830) entdeckt, von Piria genauer untersucht und zuerst als Glucosid erkannt. Zusammensetzung: $C_{26}H_{18}O_{14}$.

Das Salicin findet sich in der Rinde der Weiden und verschiedener Pappelarten, in der *Crepis foetida* und in krautartigen Spiraeen; Wöhler fand es auch im wässerigen Auszug von canadischem Castoreum; es bildet sich bei der Zerlegung von Populin (Benzosalicin); bei der Behandlung von Helicin mit Natriumamalgam bildet es sich durch Aufnahme von Wasserstoff.

Das Salicin bildet kleine farblose tafelförmige oder säulenförmige, dem rhombischen System angehörende Krystalle von 1,43 specif. Gewicht; es schmeckt bitter, ist geruchlos und luftbeständig; es löst sich in 29 bis 30 Thln. Wasser von 11°, leicht in siedendem Wasser; in Weingeist ist es nicht leichter löslich als in Wasser, in Aether unlöslich. Sein moleculares Drehungsvermögen $[\alpha]_g = -71{,}7^0$ bis $73{,}4^0$. Es schmilzt bei etwas über 100° C. ohne Gewichtsverlust, nach Schmidt bei 198°; beim Erkalten erstarrt es krystallinisch.

Zur Darstellung von Salicin wird die wässerige Abkochung von Weidenrinde, nachdem sie auf das Dreifache des Gewichts der angewendeten Rinde eingedampft ist, mit feingeschlämmtem Bleioxyd ($^1/_3$ der Rinde) umgerührt und 24 Stunden damit macerirt, um Gummi, Gerbstoff und Extractivstoff, welche das Krystallisiren verhindern, abzuscheiden; aus dem Filtrat krystallisirt nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff und nach dem Eindampfen bis zum Syrup das Salicin (Duflos).

Oder man fällt die wässerige Abkochung der Rinde mit Bleiessig, kocht das Filtrat mit Kreide, um das überschüssige Bleisalz zu zersetzen, worauf die entfärbte Flüssigkeit nach dem Filtriren zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Rückstand mit 85procentigem Weingeist ausgezogen wird (Peschier).

Wird die Weidenrinde einige Mal mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalkmilch ausgekocht, und die durch Decantiren klar gewordene Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Thierkohle zur Trockne verdampft, so zieht Alkohol aus diesem Rückstand das Salicin aus (Erdmann).

---

[1]) Leroux, Annal. de chim. et de phys. (2) Bd. 43, S. 440. Braconnot, Ebendas. Bd. 44, S. 296; Poggend. Annal Bd. 20, S. 47 u. 621. Piria, Compt. rend. Bd. 6, S. 388 u. 620; Bd. 7, S. 935; Bd. 17, S. 168; Annal. de chim. et de phys. (2) Bd. 69, S. 281; (3) Bd. 14, S. 257 u. 272; Bd. 44, S. 366; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 29, S. 300; Bd. 30, S. 151; Bd. 56, S. 49; Bd. 96, S. 375. Schmidt, Ebendas. Bd. 119, S. 92; Jahresber. 1860, S. 720; 1865, S. 608. Wicke, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 83, S. 175. Wöhler, Ebendas. Bd. 67, S. 360.

Das Salicin wird beim Erhitzen über 250° zersetzt; es bildet sich Phenylalkohol und salicylige Säuren oder ölartige Producte, welche mit Kalilauge salicylige Säure geben. Durch Elektrolyse zerfällt das Salicin in Zucker und Saligenin, welches letztere bei weiterer Einwirkung durch Zerlegung von Wasser salicylige Säure, später Salicylsäure bildet [1]). An der Luft verändert Salicin sich nicht; unter Einfluss von freiem Alkali verwandelt Ozon es langsam in Kohlensäure. Beim Erhitzen von Salicin mit Wasser und Bleihyperoxyd, oder mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich hauptsächlich Ameisensäure und Kohlensäure; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich reichlich salicylige Säure (s. Bd. II, S. 326) oder bei überschüssiger Schwefelsäure auch Saliretin (s. Bd. II, S. 348). Chlorgas verwandelt das trockne Salicin in eine rothe harzartige Masse; bei Einwirkung auf in Wasser vertheiltes Salicin bilden sich Substitutionsproducte: Monochlorsalicin, Bichlorsalicin und Trichlorsalicin. Beim Erhitzen von Salicin mit Chlorkalk und Wasser bildet sich Chlorpikrin; beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht Chloranil.

Bei Einwirkung von Chlorjod auf wässeriges Salicin bilden sich weisse Jod enthaltende Krystallnadeln [2]).

Eine wässerige Lösung von Salicin in Wasser giebt auf Zusatz von Brom Monobromsalicin, $C_{26}H_{17}BrO_{14} + 4\,HO$ (s. S. 87). Wird eine Lösung von 1 Thl. Salicin mit 4 Thln. Wasser bei 60° C. mit überschüssigem Brom behandelt, so bildet sich ein nach der Behandlung mit Aether meistens stärkemehlartiges Pulver, welches 25 Proc. Brom enthält [3]).

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst Salicin mit schön rother Farbe, aus welcher Lösung auf Zusatz von wenig Wasser unter Entfärbung sich ein dunkelrothes Pulver, Rutilin nach Braconnot, abscheidet. Wird die Lösung in Säure auf etwa 30° erwärmt, so wird sie auf Zusatz von Wasser nicht entfärbt, sie enthält dann nach Mulder Olivin, Rutilin und Rufinschwefelsäure, welche drei Körper noch einer genaueren Untersuchung bedürfen. Das Olivin ist ein olivengrünes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in Kalilauge, vielleicht unreines Saligenin und Saliretin. Das sogenannte Rutilin ist bald ein braunes Pulver, bald eine violette Gallerte und hat nach verschiedenen Darstellungen verschiedene Zusammensetzung; es ist daher unnöthig, auf eine nähere Beschreibung einzugehen. Die Rufinschwefelsäure bildet auf Zusatz von kohlensaurem Kalk rufinschwefelsauren Kalk (nach Mulder CaO und SO_3 neben einem Körper $C_{14}H_7O_5$ [4]) enthaltend), ein kastanienbraunes Pulver, das sich leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löst [5]).

Salpetersäure giebt je nach Stärke der Säure, nach Dauer der Ein-

---

[1]) Chem. Centralbl. 1861, S. 613. — [2]) Stenhouse, Jahresber. 1864, S. 589. — [3]) Neues Jahrb. der Pharm. Bd. 23, S. 28; Jahresbericht 1865, S. 608. — [4]) Mulder, Journ. für prakt. Chemie Bd. 18, S. 356. — [5]) Layeran u. Millon, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 12, S. 145.

wirkung und Temperatur verschiedene Producte. Mässig concentrirte Säure giebt in offenen Gefässen auf Salicin einwirkend Helicin oder bei schwacher Säure Helicoïdin; in verschlossenen Gefässen oder bei längerer Einwirkung entsteht durch Einwirkung der Untersalpetersäure Nitrosalicylsäure (Anilotinsäure). Beim Erhitzen entsteht Pikrinsäure und Oxalsäure.

Mit verdünnter Mineralsäure gekocht zerfällt das Salicin in Glucose und Saligenin, welches letztere bei weiterer Einwirkung der Säure unter Abscheidung von Wasser in Saliretin übergeht:

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Saliretin}} + 2\,HO.$$

Emulsin oder Speichel spalten das wässerige Salicin bei 40° unter Bildung von Saligenin und Zucker; Bierhefe wirkt bei Gegenwart von Natronbicarbonat in ähnlicher Weise; nach einiger Zeit findet sich neben Saligenin dann aber auch salicylige Säure. Nach dem Einnehmen von Salicin fand sich im Harn Salicylsäure und salicylige Säure, bei grossen Dosen auch Saligenin und unverändertes Salicin, vielleicht auch Carbolsäure [1]). Diastase wirkt nicht auf Salicin.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Oxalsäure, Salicylsäure und Kohlensäure, zuweilen salicylige Säure; beim stärkeren Erhitzen entsteht Phenylalkohol. Beim Kochen mit starker Natronlauge bildet sich Saliretin neben Salicylsäure und etwas salicyliger Säure. Bei der trocknen Destillation mit Kalk wird Phenylalkohol (Salicon von Stenhouse) und salicylige Säure erhalten.

Nach Phipson [2]) soll Benzoësäure mit Salicin sich leicht zu Populin verbinden; nach Schmidt [3]) entsteht beim Erhitzen von Salicin und Benzoësäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren ein gelber harzartiger Körper und eine Flüssigkeit, welche Eisenchlorid blau färbt.

Eisenoxydsalze färben wässeriges Salicin braun; beim Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit unter Absatz eines gelben Niederschlages; die Lösung enthält dann Eisenvitriol neben einem in Weingeist löslichen krystallisirbaren Körper.

Salicin hat keine basische Eigenschaften, verbindet sich aber doch mit einigen Säuren, ebenso auch mit Basen.

Wird Salicin 118 Stunden mit Essigsäure auf 180° erhitzt, so nimmt es 14 Proc., d. i. etwa 0,8 Aeq. Essigsäure auf. Mit Weinsäure und Citronensäure soll es krystallisirbare Verbindungen bilden [4]).

Salicin fällt nicht die Metallsalze; es löst sich in wässerigen Alka-

---

[1]) Rancke, Journ. für prakt. Chemie Bd. 56, S. 1. — [2]) Chem. News Bd. 6, S. 278; Jahresbericht 1862, S. 483. — [3]) Chem. Centralbl. 1865, S. 336; Jahresbericht 1865, S. 608. — [4]) Berthelot, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 68, S. 364; Jahresbericht 1863, S. 464.

lien etwas leichter als in Wasser; giebt mit Kupfervitriol und überschüssigem Kali eine blaue Flüssigkeit, welche sich in der Hitze allmälig zersetzt.

Wird Salicin in wässeriger Lösung mit wenig Ammoniak und dann mit soviel Bleiessig versetzt, dass noch reichlich Salicin in Lösung bleibt, so wird $4\,PbO\,.\,C_{26}H_{14}O_{16}$ als ein weisses nach dem Trocknen leichtes stärkmehlartiges Pulver erhalten.

Das Salicin ist wiederholt als Mittel gegen Fieber statt des Chinins angewendet; die Weidenrinde ist seit älteren Zeiten öfter als Febrifugum benutzt, und verdankt offenbar ihre Wirkung dem Salicin; ebenso unzweifelhaft lässt sich das Salicin aber nicht als eigentliches Ersatzmittel für Chinin betrachten.

Monobromsalicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{17}BrO_{14} + 4\,HO$. Eine Lösung von Salicin [1]) in 20 Thln. Wasser erstarrt bei Zusatz von hinreichend Brom zu einem Brei von Bromsalicin; nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und Aether bildet es aus heissem Wasser krystallisirt lange vierseitige bitter schmeckende Nadeln, die sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen. Das Bromsalicin verliert sein Krystallwasser bei 110°, bei 160° schmilzt es und bei 200° zersetzt es sich. Verdünnte Säuren zerlegen es unter Bildung von Bromsaliretin; Emulsin spaltet es unter Bildung von gebromtem Saligenin.

Monochlorsalicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{17}ClO_{14} + 4\,HO$. Wird 1 Thl. Salicin in 4 Thle. Wasser vertheilt mit Chlor behandelt, bis sich alles gelöst hat, so entsteht nach einiger Zeit ein perlmutterglänzender Niederschlag von Monochlorsalicin; nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser, Abpressen zwischen Papier, wird die trockne Substanz mit Aether geschüttelt, um anhängendes Harz zu lösen, und dann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Das Monochlorsalicin bildet lange seideglänzende Nadeln; es ist geruchlos und schmeckt bitter wie Salicin, löst sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether; bei 100° C. geht das Krystallwasser fort, beim Erhitzen wird es zersetzt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; mit verdünnten Säuren giebt es Chlorsaliretin und Glucose; durch Einwirkung von Emulsin giebt es Chlorsaligenin und Zucker (Piria).

---

[1]) O. Schmidt, Chem. Centralbl. 1865, S. 336; Neues Jahrbuch der Pharm. Bd. 23, S. 28; Jahresbericht 1865, S. 608.

Dichlorsalicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{16}Cl_2O_{14} + 2HO$. Entsteht, wie das Monochlorsalicin bei etwas längerer Einwirkung von Chlor. Es bildet glänzende geruchlose bitter schmeckende Krystalle, löst sich schwer auch in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, ist unlöslich in Aether; es löst sich in verdünnten wässerigen Alkalien ohne Zersetzung. Es wird beim Erhitzen zersetzt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung; bei längerer Berührung mit Emulsin bildet sich Zucker und Bichlorsaligenin. Bei längerer Einwirkung von Chlor oder von kochenden verdünnten Säuren geht das Dichlorsalicin in ein rothes Harz über, vielleicht Dichlorsaliretin (Piria).

Trichlorsalicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{15}Cl_3O_{14} + 2HO$. Leitet man Chlorgas durch warmes Wasser (80°), in welchem Salicin suspendirt ist, so scheidet sich Trichlorsalicin ab, das durch Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Das Trichlorsalicin bildet kleine gelbe bitter schmeckende Krystallnadeln, die sich schwer selbst in kochendem Wasser, leichter in wässerigem Weingeist lösen, in Aether aber auch unlöslich sind. Bei 100° verlieren sie das Krystallwasser; beim stärkeren Erhitzen für sich, oder bei Einwirkung siedender verdünnter Säuren, oder von Emulsin wird es in analoger Weise zersetzt wie die anderen Chlorsalicine (Piria).

Helicin.

Zersetzungsproduct des Salicins, von Piria entdeckt. Zusammensetzung: $C_{26}H_{16}O_{14}$ oder $C_{14}H_6O_4$, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Es bildet sich durch Oxydation des Salicins, sowie durch Spaltung des Benzohelicins.

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 2O = \underbrace{C_{26}H_{16}O_{14}}_{\text{Helicin}} + 2HO.$$

Das krystallisirte Helicin, $2(C_{26}H_{16}O_{14}) + 3HO$, bildet feine weisse Krystallnadeln; sie sind geruchlos, schmecken bitterlich, und lösen sich bei 8° in 64 Thln. Wasser, sehr leicht beim Sieden, in Weingeist sind sie leichter löslich als in Wasser, in Aether sind sie unlöslich.

Zur Darstellung von Helicin lässt man gepulvertes Salicin mit der zehnfachen Menge Salpetersäure von etwa 20° B. übergossen in einem offenen Gefäss 24 Stunden stehen; der Krystallbrei wird dann abfiltrirt, zuerst mit kaltem Wasser, zuletzt mit etwas Aether abgewaschen und dann aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Die Helicinkrystalle verlieren bei 100° bis 110° alles Krystallwasser, sie schmelzen bei 175° zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten

krystallinisch erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen wird Helicin langsam zersetzt unter Bildung von etwas salicyliger Säure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht es in wässeriger Lösung wieder in Salicin über [1]). Salpetersäure verwandelt es schon in der Kälte in salicylige Säure. Brom und Chlor bilden Substitutionsproducte.

Wird eine weingeistige Lösung von Helicin mit Chlorgas behandelt, so scheidet sich ein weisses stärkmehlartiges Pulver ab, welches die gleiche Zusammensetzung hat wie Monochlorhelicin, $C_{26}H_{15}ClO_{14}$; es löst sich aber nicht in Wasser, kaum in kochendem Weingeist, und giebt bei der Zersetzung durch Säuren oder Alkalien oder durch Emulsin keine chlorsalicylige Säure; es kann daher nicht Chlorhelicin sein; die Constitution ist aber nicht bekannt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt Helicin gelb und löst es dann. Verdünnte Säuren zersetzen es beim Kochen in salicylige Säure und Glucose.

Wässeriges Emulsin zerlegt das Helicin leicht und vollständig in salicylige Säure und Zucker; bei Einwirkung von Bierhefe ist die Zersetzung langsamer.

$$\underbrace{C_{26}H_{16}O_{14}}_{\text{Helicin}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylige Säure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}$$

Kochende wässerige Alkalien zerlegen das Helicin, es bildet sich salicyligsaures Alkali, während die Lösungen sich durch Zersetzungen des Zuckers gelb färben.

Helicoïdin.

Das erste Product der Oxydation von Salicin, von Piria dargestellt. Zusammensetzung: $C_{26}H_{17}O_{14}$ oder $C_{52}H_{34}O_{28}$. Es könnte demnach als eine Verbindung von Salicin mit Helicin, $C_{26}H_{18}O_{14} + C_{26}H_{16}O_{14}$ betrachtet werden; nach Piria ist es jedenfalls kein Gemenge beider.

Das krystallisirte Helicoïdin, $C_{52}H_{34}O_{28} + 3HO$, bildet dem Helicin ähnliche weisse Nadeln. Es bildet sich bei Einwirkung kalter Salpetersäure von 12° B. auf Salicin und krystallisirt nach längerem Stehen der Lösung; es wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten. Das Helicoïdin wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie durch Einwirkung von Emulsin in ähnlicher Weise wie Salicin oder Helicin zerlegt.

---

[1]) Lisenko, Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1864, S. 577; Jahresbericht 1864, S. 588. Nach Swarts (Zeitschrift für Chem. und Pharm. 1866, S. 29) soll sich Helicoïdin bilden.

Monobromhelicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{15}BrO_{14} + 2HO$. Bildet sich bei Einwirkung von Brom auf gelöstes Helicin. Es ist feucht gallertartig, nach dem Trocknen ein schmutzig-weisses amorphes Pulver; bei 100° verliert es 2 Aeq. Wasser (Piria).

Monochlorhelicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{15}ClO_{14} + 3HO$. Es bildet kleine geruchlose bitter schmeckende Krystallnadeln, welche sich leicht in heissem Wasser oder in Weingeist lösen, und bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Diese Verbindung entsteht, wenn Helicin mit Wasser in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche geschüttelt wird; das Helicin quillt zu einer durchsichtigen Gallerte auf, die abgepresst, mit kaltem Wasser abgewaschen und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird, wobei die Lösung zuweilen zu einer kleisterartigen Gallerte erstarrt, die mehr Wasser als die Krystallnadeln enthalten.

Das Chlorhelicin giebt beim Erhitzen chlorsalicylige Säure; derselbe Körper entsteht neben Glucose oder ihren Zersetzungsproducten bei Einwirkung von Emulsin, oder beim Kochen mit wässerigen Säuren oder Alkalien.

$$\underbrace{C_{26}H_{15}ClO_{14}}_{\text{Chlorhelicin}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_5ClO_4}_{\text{Chlorsalicylige Säure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}$$

Benzohelicin.

Zusammensetzung: $C_{40}H_{20}O_{16} = C_{14}H_5(C_{14}H_5O_2)O_4 . C_{12}H_{10}O_{10}$. Oxydationsproduct des Populins, welches sich ganz analog dem Helicin aus Salicin bildet, von Piria [1]) untersucht. Es krystallisirt in wasserfreien seidenartigen Nadeln, löst sich in kochendem Wasser; beim langsamen und ruhigen Erkalten scheidet es sich oft nicht krystallinisch, sondern als kleisterartige Masse ab. Man erhält das Benzohelicin durch Uebergiessen des Populins mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht, das Populin löst sich zuerst, alsbald setzen sich aber Krystalle von Benzohelicin ab, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfällt das Benzohelicin und bildet Benzoësäure, salicylige Säure und Glucose:

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{16}}_{\text{Benzohelicin}} + 4HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylige Säure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}$$

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 246; Bd. 96, S. 379.

Magnesia bildet Benzoësäure und Helicin. Emulsin wirkt nicht auf Benzohelicin ein.

Populin.

Benzosalicin. Ein in den Blättern und der Rinde des Stammes und der Wurzel von *Populus tremula* enthaltenes Glucosid, von Braconnot entdeckt, von Piria näher untersucht [1]). Phipson hatte behauptet, dass beim Erhitzen von Benzoësäure mit Salicin in weingeistiger Lösung sich Populin bilde, was Schmidt bestreitet [2]).

Zusammensetzung: $C_{40}H_{22}O_{16}$ oder $C_{14}H_7(C_{14}H_5O_2)O_4.C_{12}H_{10}O_{10}$. Das krystallisirte Populin, $C_{40}H_{22}O_{16} + 4HO$, bildet weisse seideglänzende Nadeln, oder eine stärkmehlartige Masse; es schmeckt süss, löst sich in 1900 Thln. kaltem und 70 Thln. kochendem Wasser; bei 15° in 100 Thln. absolutem Alkohol, in siedendem Alkohol leichter als in Wasser; in Aether ist es kaum löslich. Die Lösung hat ein dem daraus zu erhaltenden Salicin entsprechendes Rotationsvermögen.

Zur Darstellung von Populin wird die Abkochung der Rinde oder der Blätter mit Bleiessig gefällt, aus dem heissen Filtrat wird durch Schwefelsäure das Blei gefällt; die abfiltrirte Lösung giebt beim Eindampfen zuerst Salicin, aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Kalicarbonat Populin ab, das man aus kochendem Wasser mit etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Das krystallisirte Populin verliert bei 100° alles Krystallwasser; es schmilzt bei 180° ohne Zersetzung; die Masse ist nach dem Erstarren glasartig; bei höherer Temperatur zersetzt es sich; unter den Producten der trocknen Destillation findet sich Benzoësäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung ein rothes Pulver ab, das Rutilin von Braconnot, das sich in reinem Wasser, aber nicht in wässerigen Säuren löst. Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Populin salicylige Säure. Salpetersäure von 1,30 verwandelt es rasch in Benzohelicin; durch Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich salicylige Säure, oder Pikrinsäure, Nitrobenzoësäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren giebt es Saliretin, Benzoësäure und Glucose; bei der Gährung mittelst faulem Käse und kohlensaurem Kalk entsteht Saligenin, milchsaurer und benzoësaurer Kalk; Emulsin zersetzt es nicht. Mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° erhitzt, giebt es Salicin, Benzamid und

---

[1]) Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 44, S. 296. Berzelius, Jahresbericht Bd. 11, S. 286. Piria, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 34, S. 278; Bd. 44, S. 366; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 245; Bd. 96, S. 375; Journ. für prakt. Chemie Bd. 55, S. 321; Bd. 67. S. 274; Jahresbericht 1858, S. 688. Herberger, Buchn. Repert. Bd. 1, S. 332. — [2]) Chem. Centralblatt 1865, S. 336.

Benzoëäther. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien bildet es Salicin und benzoësaures Salz:

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{16}}_{\text{Populin}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{O_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}}$$

Es löst sich leicht und ohne Zersetzung in kalten wässerigen Säuren, auch in concentrirter Essigsäure, Alkalien fällen es vollständig.

Phlorizin.

Phlorrhizin, Phloridzin (von φλοιός, Rinde und ῥίξα, Wurzel). Ein in der Rinde, besonders in der Wurzelrinde von Aepfel- Birn- Kirsch- und Pflaumenbäumen enthaltene Substanz, von De Koninck [1]) entdeckt, von Stas näher untersucht und als Glucosid erkannt.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{24}O_{20}$ oder $C_{30}H_{14}O_{10} . C_{12}H_{10}O_{10}$; krystallisirt ist es $C_{42}H_{24}O_{20} + 4HO$.

Das krystallisirte Phlorizin bildet seideglänzende, zuweilen glatte Nadeln von 1,429 specif. Gewicht, schmeckt schwach bitter, hintennach süsslich; löst sich in 1000 Thln. kaltem Wasser, leichter in heissem und fast in jedem Verhältniss in siedendem Wasser; es löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist und in Aetherweingeist, aber wenig in Aether. Die Krystalle verlieren bei 100° alles Krystallwasser. Die Lösung zeigt das Rotationsvermögen $[\alpha]_r = -39{,}38°$.

Die frische Wurzelrinde von Aepfelbäumen wird mehrere Mal mit nicht zu viel Wasser ausgekocht, beim längeren Stehen der Abkochungen scheidet das Phlorizin sich ab; oder man zieht die Rinde mit schwachem Weingeist aus, dampft die Lösungen ein und lässt krystallisiren. Das unreine Phlorizin wird durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt oder man versetzt die unreine Lösung mit etwas Leim, dann mit Alaun und mit etwas Kalk, um die Unreinigkeiten mit der Thonerde abzuscheiden, und krystallisirt danach unter Zusatz von etwas Essigsäure. Am besten wird die Wurzelrinde verwendet, welche mehr Phlorizin (nach De Koninck 3 bis 5 Proc.) als die Stammrinde enthält; nach Diche enthalten aber auch die Blätter des Apfelbaums 0,8 Proc. Phlorizin.

Das wasserfreie Phlorizin schmilzt bei 106° bis 109°, die harzartige Masse wird bei 130° wieder hart und schmilzt dann gegen 160° ohne Gewichtsverlust nochmals. Das bis 130° erhitzte Phlorizin giebt beim Auflösen leicht wieder reine Krystalle; die bei 160° geschmolzene Masse löst

---

[1]) De Koninck, Mémoire sur le phloridzin, Louvain 1836; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 15, S. 75 u. 258; Journ. für prakt. Chem. Bd. 8, S. 88. Stass, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 69, S. 367; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 30. S. 192; Journ. für prakt. Chem. Bd. 17, S. 273. Mulder, Ebend. Bd. 17, S. 299 u. 304; Bd. 18, S. 256; Bd. 32, S. 330.

sich langsam in Wasser, nach dem Kochen damit oder beim langsamen Verdunsten krystallisirt auch wieder unverändertes Phlorizin. Bei 200° verliert das geschmolzene Phlorizin Wasser und verwandelt sich unter Verlust von im Ganzen 15 Proc. Wasser in einen dunkelrothen Körper; bei stärkerem Erhitzen wird es vollständig zersetzt. Den beim Erhitzen von Phlorizin auf etwa 235° unter Abscheidung von 16,4 Proc. Wasser entstehenden rothen Körper nennt Mulder Rufin oder Rutilin, und er ist nach ihm verwandt mit dem aus Phlorizin oder Salicin durch Schwefelsäure entstehenden Körper; Mulder [1]) giebt ihm die Formel: $C_{42}H_{21}O_{15}$ oder $C_{14}H_7O_5$; es ist ein röthliches in Weingeist und in wässerigen Alkalien lösliches Harz; mit Schwefelsäure bildet es eine Doppelsäure, deren rothes Kalksalz, $CaO \cdot C_{14}H_7O_5S_2O_6$, in Wasser löslich ist.

Das Phlorizin färbt sich, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, zuerst gelb, dann roth; nach dem Erwärmen hat sich Rufin- oder Rutilinschwefelsäure gebildet.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt Phlorizin unter Bildung von Phloretinsäure und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Chromsäure bildet sich Ameisensäure. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen das Phlorizin in der Wärme unter Bildung von Phloretin und Zucker:

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phlorizin}} + 2HO = \underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}.$$

Bei Einwirkung von 20 Grm. Wasser und 50 Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf 1 Grm. Phlorizin hatte sich nach viertägiger Einwirkung auf dem Wasserbade 41,7 Proc. Glucose und 60,5 Proc. Phloretin gebildet [2]).

Brom zersetzt Phlorizin in ätherischer Lösung und bildet Quadribromphloretin [3]). Jod giebt beim Zusammenreiben mit Phlorizin eine nicht näher untersuchte Masse.

Die Auflösung von Phlorizin in Kalilauge verändert sich bei vollständigem Luftabschluss nicht; bei Luftzutritt färbt sich die Lösung bald rothbraun und enthält dann Essigsäure, Ameisensäure und einen rothbraunen Farbstoff. Beim Kochen mit Kalilauge bilden sich Phloretin und huminartige Körper. Mit Ammoniak in Berührung absorbirt feuchtes Phlorizin rasch Sauerstoff, wobei es sich erst roth, dann dunkelblau färbt und Phlorizein (s. d. S. 97) bildet. Phlorizin giebt mit Kupfervitriol und überschüssigem Kali einen blauen Niederschlag; es reducirt die alkalische Kupferlösung nicht; verändert auch nicht die Lösung von Silbersalz. Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelbraunrothe Lösung. Phlorizin verbindet sich mit den Basen, und löst sich in den wässerigen Alkalien; es absorbirt etwa 11 Proc. Ammoniak, entsprechend $C_{42}H_{28}O_{24} + 3NH_3$,

---

[1]) Mulder, Journ. für prakt. Chem. Bd. 17, S. 299 u. 304; Bd. 18, S. 256; Bd. 32, S. 330. — [2]) Roser, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 74, S. 178. — [3]) Schmidt und Hesse, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 105.

indem es zu einer farblosen Masse schmilzt, die nur an feuchter Luft Sauerstoff absorbirt.

Phlorizin-Baryt, $5\,BaO\,.\,2\,C_{42}H_{24}O_{20}$, wird durch Fällen von Baryt und Phlorizin, beide in Holzgeist gelöst, erhalten.

Phlorizin-Kalk, $3\,CaO\,.\,C_{42}H_{24}O_{20}\,.\,HO$, wird durch Lösen von Kalk mit Phlorizin in Wasser und Verdunsten der Lösung in gelben Krystallen erhalten. Die wässerige Lösung der Verbindung löst Kupferoxydhydrat.

Phlorizin-Bleioxyd wird durch Fällen von wässerigem überschüssigen Phlorizin mit Bleiessig erhalten, so dass viel Phlorizin noch in Lösung bleibt; der blassgelbe Niederschlag enthält 59 bis 60 Proc. Bleioxyd.

Phloretin.

Zersetzungsproduct des Phlorizins, von Stas entdeckt. Zusammensetzung: $C_{30}H_{14}O_{10} = C_{18}H_8O_4\,.\,C_{12}H_6O_6$. Stas nahm die Formel $C_{24}H_{11}O_8$ an. Das Phloretin bildet weisse süsslich schmeckende Krystallblättchen, die sich selbst in kochendem Wasser wenig lösen, es löst sich leicht in Holzgeist und Weingeist, wenig in Aether, in jedem Verhältniss in heisser concentrirter Essigsäure und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden Krystallkörnern. Wenn Phlorizin mit sehr verdünnter Schwefelsäure einige Zeit auf 90° erhitzt wird, so scheidet sich das Phloretin ab, durch Auswaschen und Umkrystalliren wird es gereinigt. Das Phloretin verliert selbst bei 160° kein Wasser, bei 180° schmilzt es, bei höherer Temperatur wird es zersetzt.

Chromsäure zersetzt Phloretin unter Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure. Salpetersäure giebt Oxalsäure und einen ungelösten dunkelrothen Körper, der durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säure ein amorphes flohbraunes Pulver bildet; Stas nennt diesen Körper Phloretinsäure, nach Weltzien [1]) ist es wohl Nitrophloretin, $C_{30}H_{13}(NO_4)O_{10}$, was mit der Analyse von Stas bezüglich des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff ziemlich übereinstimmt. Chlor zerlegt das Phloretin, Chloranil wurde hierbei nicht erhalten. Brom verwandelt das Phlorizin bei Zusatz von Aether in Dreifach- und Vierfach-Bromphloretin (s. unten). Mit überschüssigem Brom erwärmt, giebt Phloretin eine knetbare Masse, aus welcher heisses Wasser zwei krystallisirbare Verbindungen auszieht, wahrscheinlich Gemenge verschiedener Bromverbindungen von Phloretin (Schmidt und Hesse, s. folgende Seite).

Beim Kochen und Eindampfen mit concentrirter Kalilauge bildet sich Phloretinsäure (s. d. Bd. II, S. 354 ff.), und Phloroglucin:

$$\underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{18}H_{10}O_6}_{\text{Phloretinsäure}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}}$$

[1]) Dessen Organ. Verbindungen. Braunschweig 1860. S. 492.

Phloretin löst sich in wässerigen Alkalien bei Luftabschluss ohne Veränderung, bei Luftzutritt färben die Lösungen sich gelb. Trockenes Phloretin absorbirt Ammoniakgas, $C_{30}H_{14}O_{10} + 3NH_3$, und verwandelt sich damit in eine in der Hitze flüssige, nach dem Erkalten amorphe Verbindung. Phloretin löst sich auch in wässerigem Ammoniak zu einer löslichen Verbindung, welche krystallisirbar ist und die Metallsalze fällt. Das daraus durch Fällen mit Bleiessig erhaltene Phloretin-Blei ist $5PbO . C_{30}H_{14}O_{10}$. Die in gleicher Weise erhaltene Silberverbindung ist leicht zersetzbar [1]).

Quadribromphloretin.

Zusammensetzung nach Schmidt und Hesse [2]): $C_{30}H_{10}Br_4O_{10}$. Es bildet sich aus Phloretin wie aus Phlorizin durch Einwirkung von Brom, krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, die sich rasch gelb färben; es löst sich auch in kochendem Wasser nicht, wenig in Weingeist, leicht in Aether. Man stellt diese Verbindung dar, indem man fein geriebenes Phloretin oder Phlorizin mit Aether übergiesst und langsam mit Brom versetzt; der Rückstand wird nach Abgiessen der Flüssigkeit nochmals mit Brom behandelt, um Alles vollständig in Quadribromphloretin zu verwandeln.

Dieses Bromür schmilzt gegen 210° und färbt sich dabei unter Zersetzung. Alkalien lösen es mit gelber Farbe; beim Kochen mit Kalkwasser bildet sich eine amorphe violette Substanz.

Phloramin.

Das Amid des Phloroglucins, von Hlasiwetz und Pfaundler [3]) dargestellt. — Zusammensetzung: $C_{12}H_7NO_4$, vielleicht $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Es bildet sich bei Einwirkung von trocknem oder wässerigem Ammoniak auf Phloroglucin, und scheidet sich aus einer nicht zu verdünnten Lösung von Phloroglucin in Ammoniak beim Stehen nach einigen Stunden in dünnen glänzenden Blättchen ab, die schwach zusam-

---

[1]) Stas, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 69, S. 367; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 30, S. 200. Roser, Ebend. Bd. 74, S. 178. Hlasiwetz, Ebend. Bd. 96, S. 118; Wiener Akad. Berichte. Bd. 17, S. 382; Journ. für prakt. Chem. Bd. 67, S. 105. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 103. — [3]) Weiss, Pharm. Centralblatt 1842, S. 903. — Bornträger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53, S. 385. — Rochleder u. Hlasiwetz, Ebendas. Bd. 82, S. 197; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 56, S. 99; Jahresber. 1851, S. 561. — Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 399; Bd. 85, S. 351; Bd. 88, S. 280; Chem. Centralbl. 1853, S. 193; 1862, S. 369; Jahresber. 1853, S. 535; 1862, S. 498; 1863, S. 593. — Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. Bd. 17, S. 375; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 123; Chem. Centralbl. 1856, S. 57; 1862, S. 449. — Zwenger u. Droncke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 145; Jahresber. 1862, S. 496. — Spiess u. Sostmann, Chem. Centralbl. 1865, S. 1054; Jahresber. 1865, S. 587.

menziehend schmecken; sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Der Phloramin färbt sich an der Luft schnell braun, bei 100° wird es unter Gewichtsverlust bräunlich gelb und unlöslich in Wasser, Alkalien zersetzen es allmälig. In ammoniakalischer Lösung färbt es sich bald dunkel und bildet eine schwarze, in Ammoniak lösliche, durch Säuren fällbare Masse; Eisenchlorid färbt es nicht; es reducirt Silbernitrat in der Wärme. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet es sich zu Sulfophloraminschwefelsäure, deren selbst sehr verdünnte Lösung sich mit Eisenchlorid violett färbt.

Der Phloramin verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen, die in Alkohol löslich sind.

Chlorwasserstoffsaures Phloramin, $C_{12}H_7NO_4 . HCl + 2HO$, krystallisirt aus Wasser in strahlig vereinigten Nadeln, die bei 100° alles Krystallwasser verlieren.

Salpetersaures Phloramin, $C_{12}H_7NO_4 . HO . NO_5$, bildet glänzende fast bronzefarbene Krystallblättchen, die sich im feuchten Zustande leicht zersetzen.

Schwefelsaures Phloramin, $C_{12}H_7NO_4 . HO . SO_3 + 2HO$, bildet spröde Krystallnadeln.

Oxalsaures Phloramin ist krystallisirbar, das essigsaure Salz nicht.

Phlorizein.

Product der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Phlorizin, von Stas entdeckt. — Zusammensetzung: $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$ nach Strecker; $C_{64}H_{15}N_3O_{42}$ nach Stas.

Ein amorpher rother harzartiger Körper, in dünnen Splittern durchscheinend, von schwach bitterm Geschmack, löst sich in kochendem Wasser mit rother Farbe, färbt kaltes Wasser, Weingeist oder Aether kaum.

Das Phlorizein bildet sich, wenn man feuchtes Phlorizin der gleichzeitigen Einwirkung von feuchter Luft und Ammoniakdämpfen aussetzt; es zerfliesst hierbei zu einem dicken fast schwarzen Syrup; man lässt die Masse im Vacuum über Schwefelsäure stehen, um das freie Ammoniak zu entfernen, zertheilt den Rückstand in Wasser und giesst ihn in Weingeist; der so erhaltene Niederschlag wird dann mit Weingeist abgewaschen, in wenig Wasser gelöst und durch mit sehr wenig Essigsäure versetzten Weingeist gefällt; das so abgeschiedene Phlorizein wird noch mit starkem Weingeist abgewaschen.

Das Phlorizein ist unschmelzbar; es zersetzt sich bei höherer Temperatur; in Berührung mit Alkalien absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in eine braune amorphe Substanz.

Das Phlorizein verbindet sich mit Basen; die Ammoniakverbindung ist in Wasser löslich, und fällt die meisten Metallsalze, auch Zink- und Eisensalze.

Phlorizein-Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{42}H_{30}N_2O_{26}$, ist die blaue

Substanz, welche sich bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Phlorizein bildet; sie löst sich leicht in Wasser und in alkalischen Flüssigkeiten mit blauer Farbe, in Säuren durch Entziehung von Ammoniak mit rother Farbe; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium entfärben die blaue Lösung; an der Luft entsteht wieder die blaue Farbe.

Phlorizein-Bleioxyd, $2\,PbO\,.\,C_{42}H_{28}N_2O_{24}$, wird aus der gelösten Ammoniakverbindung durch Bleiessig gefällt.

Phlorizein-Silberoxyd, $3\,AgO\,.\,C_{84}H_{57}N_4O_{49}$ (?), wird durch Fällung als blauer Niederschlag erhalten.

Phloroglucin.

Zuckerartiges Zersetzungsproduct des Phloretins und des Quercetins, von Hlasiwetz dargestellt, isomer mit Pyrogallussäure. — Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_6$, aus Wasser krystallisirt $C_{12}H_6O_6 + 4\,HO$. Es ist ein, wie es scheint, häufig auftretendes Zersetzungsproduct, so bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Phloretin, Quercetin, Morgingerbsäure, Drachenblut, Catechin und Kino (Hlasiwetz und Barth, Hlasiwetz Pfaundler und Malin), hier häufig neben Protocatechusäure. Weiter bildet es sich aus Morin und Quercetin durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung (Hlasiwetz), vielleicht auch in saurer Lösung (Stein) [1]).

Das wasserhaltende Phloroglucin bildet farblose rhombische Krystalle, die süsser schmecken als Rohrzucker, sich in Wasser, in Weingeist und Aether lösen; aus wasserfreiem Aether krystallisirt es ohne Krystallwasser. Die wasserhaltenden Krystalle verwittern an der Luft, bei 100° getrocknet sind sie wasserfrei.

Wird Phloretin mit 15 bis 16 Thln. Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht zur Darstellung der Phloretinsäure erhitzt (s. Bd. II, S. 355), so bleibt nach der Behandlung mit Kohlensäure und mit Weingeist ein Rückstand von kohlensaurem Kali mit Phloroglucin-Kali; diese Masse wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gesättigt und im Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand dann mit Weingeist oder Aetherweingeist ausgekocht; beim Verdampfen des Filtrats krystallisirt unreines Phloroglucin; wird die Lösung desselben mit etwas Bleizucker vermischt und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, so dient das Schwefelblei statt der Thierkohle zum Entfärben; das Filtrat liefert reine oder nahezu reine Krystalle, die aus Aether oder Wasser umkrystallisirt werden. Aus Quercetin kann das

[1]) Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. Bd. 17, S. 382; Bd. 36, S. 401; Bd. 43 [2] S. 451; Bd. 48 [2], S. 10; Bd. 51 [2], S. 160; Bd. 52 [2], S. 84. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 118; Bd. 112, S. 96; Bd. 119, S. 199; Bd. 124, S. 358; Bd. 127, S. 351; Bd. 134, S. 118 u. 283; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 67, S. 105; Bd. 78, S. 257; Bd. 85, S. 475; Bd. 90, S. 445; Bd. 94, S. 58 u. 65; Bd. 97, S. 154. Jahresber. 1855, S. 700; 1859, S. 524; 1861, S. 759 u. folg.; 1863, S. 595 u. 596; 1864, S. 406, 557, 562; 1865, S. 575 u. 594. Zwenger u. Dronke, Jahresber. 1862, S. 498.

Phloroglucin in ähnlicher Weise dargestellt werden; man erhitzt mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, sättigt nach der Lösung in Wasser mit Salzsäure, zieht mit Weingeist aus, und entfärbt die so erhaltenen unreinen Krystalle von Phloroglucin:

$$\underbrace{3\,C_{26}H_{10}O_{12}}_{\text{Quercetin}} + 2\,HO = \underbrace{3\,C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_{42}H_{14}O_{20}}_{\text{Quercetinsäure.}}$$

Das trockene Phloroglucin schmilzt gegen 220° und sublimirt zum Theil. Es wird durch kalte Salzsäure nicht zersetzt; Chlorkalk bildet eine rothe bald verschwindende Färbung; es löst sich in Salpetersäure mit rother Farbe. Wird das Phloroglucin in etwas verdünnte und erwärmte Salpetersäure gebracht, so scheiden sich bald Krystalle von Nitrophloroglucin ab, $C_{12}H_5(NO_4)O_6$, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser in rothgelben glänzenden Schüppchen erhält. Brom verwandelt das Phloroglucin in wässeriger Lösung in Tribromphloroglucin, $C_{12}H_3Br_3O_6 + 6\,HO$, welches sich als Krystallbrei abscheidet und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird; es bildet lange meistens bräunlich gefärbte Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser oder in Weingeist lösen. Durch wässeriges wie durch trocknes Ammoniak verwandelt das Phloroglucin sich in das basische Phloramin [1]) (s. S. 95). Lässt man die ammoniakalische Lösung von Phloroglucin unter Erneuerung des Ammoniaks längere Zeit an der Luft stehen, so verschwindet das zuerst gebildete Phloramin unter Absorption von Sauerstoff, und die Masse trocknet zu einer schwarzen spröden Masse aus, welche von Ammoniak aufgelöst, durch Säuren wieder gefällt wird. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,5 specif. Gewicht oder mit starker Salzsäure auf 140° wird Phloroglucin nicht reducirt, sondern es entsteht durch Wasserabgabe ein Körper $C_{12}H_5O_5$, oder $C_{24}H_{10}O_{10}$, der sich zum Phloroglucin ($C_{12}H_6O_6$) wie Aether zu Alkohol verhält. Dieser Körper ist nach dem Krystallisiren $C_{24}H_{10}O_{10} + 4\,HO$; bei 120° geht das Krystallwasser fort. Der Körper bildet farblose und fast geschmacklose Schüppchen, die sich nur wenig in heissem Wasser oder in Alkohol, nicht in Aether lösen.

Das Phloroglucin reducirt die alkalische Kupferlösung wie Glucose, ebenso verhält es sich gegen ammoniaklische Silberlösung und gegen Quecksilberoxydulnitrat. Es färbt die Lösung von Eisenchlorid tief violett.

Bei Einwirkung von Essigsäurechlorid auf Phloroglucin [2]) bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure Acetylphloroglucin, als weisse in Wasser unlösliche Masse, die aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt. Das in analoger Weise erhaltene Benzoylphloroglucin, $C_{12}H_5(C_{14}H_5O_2)O_6$, bildet weisse glänzende Schüppchen, die selbst in kochendem Alkohol schwer löslich sind.

---

[1]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 202.

[2]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Wien. Akad. Berichte Bd. 43 [2], S. 451; Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 201; Jahresber. 1861, S. 759; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 85, S. 47.

Das Phloroglucin verbindet sich mit Alkalien, diese Verbindungen scheiden sich aus der weingeistigen Lösung in rothbraunen öligen Tropfen ab, die allmälig krystallinisch werden, aber danach leicht zerfliessen. Phloroglucinblei, $4\,PbO.C_{12}H_6O_6$, wird durch Fällen von Phloroglucinlösung mit nicht hinreichendem Bleiessig als ein weisser Niederschlag erhalten.

Wird Phloroglucin mit angesäuerter Lösung von saurem schwefelsauren Chinin versetzt, so bilden sich lange concentrisch gruppirte Nadeln eines Salzes: $C_{10}H_{24}N_2O_4 . S_2O_6 + C_{12}H_6O_6 + 6\,HO$. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Arbutin.

Ein Glucosid, welches von Kawalier[1]) in den Blättern von *Arctostaphylos* (*Arbutus*) *uva ursi* aufgefunden, später von Zwenger und Himmelmann aus *Pyrola umbellata* dargestellt wurde; von Strecker näher untersucht. — Zusammensetzung: $C_{24}H_{16}O_{14} + 4\,HO$.

Das Arbutin bildet farblose seideglänzende, bitter schmeckende Krystallnadeln, die sich leicht in Alkohol und in kochendem, weniger in kaltem Wasser lösen, in Aether sehr wenig löslich sind.

Es wird aus der Abkochung der Blätter der Bärentraube oder des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*) dargestellt, indem man diese mit Bleiessig fällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann zum Syrup verdampft; die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gereinigt. Oder man schüttelt den Syrup mit einem Gemenge von Aether und Weingeist (8 Thle. und 1 Thl.), welcher das Arbutin löst.

Das krystallisirte Arbutin verliert an der Luft 3 At. Wasser, bei 100° das 4te Atom; bei 170° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit; es wird durch trockne Destillation zersetzt; hierbei entsteht Hydrochinon. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber Farbe, nach Zusatz von Weingeist scheidet sich Binitroarbutin, $C_{24}H_{14}(NO_4)_2O_{14} + 4\,HO$, in hellgelben dünnen Nadeln ab, die sich weder in Wasser, noch in Aether, schwierig in Weingeist lösen, und beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Binitrohydrochinon, $C_{12}H_4(NO_4)_2O_4$, übergehen.

Das Arbutin giebt beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure und Chinon; beim Behandeln mit wässerigem Chlor oder Brom entstehen Chlor- und Bromchinone. Beim Kochen mit verdünnten Säuren sowie bei Einwirkung von Emulsin bildet sich Hydrochinon und Glucose: $C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,HO = C_{12}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Arbutin bil-

---

[1]) Kawalier, Wiener Akad. Ber. Bd. 9, S. 291; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 193; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 356. Strecker, Ebend. Bd. 107, S. 228; Bd. 118, S. 292. Zwenger und Himmelmann, Ebend. Bd. 129, S. 205; Journ. für prakt. Chem. Bd. 94, S. 109; Jahresber. 1864, S. 589.

det mit Kupfervitriol und Kalilauge eine blaue Lösung, welche auch beim Erhitzen kein Kupferoxydul abscheidet. Arbutin fällt Metallsalze nicht.

Aesculin.

Eine früher als Schillerstoff, Bicolorin, Polychrom oder Enallochrom, von Berzelius als Aesculinsäure bezeichnete Substanz, welche in der Rinde der Rosskastanie sich findet, von Minor [1]) zuerst reiner dargestellt, später von Trommsdorf, besonders von Rochleder und von Zwenger untersucht. — Zusammensetzung: nach Rochleder und Schwarz $C_{42}H_{24}O_{26}$, nach Zwenger $C_{76}H_{41}O_{47}$, nach Rochleder's neuerer Untersuchung $C_{60}H_{34}O_{38}$ (bei 115° getrocknet).

Das Aesculin ist ein blendend weisses lockeres, aus zarten Nadeln bestehendes Pulver, der *Magnesia alba* ähnlich; es ist geruchlos, aber schmeckt schwach bitterlich; löst sich bei 10° in 672 Thln., beim Sieden in 12,5 Thln. Wasser; ferner in 90 Thln. kaltem und 24 Thln. kochendem Alkohol von 0,798 specif. Gewicht, es ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung des Aesculin ist bei durchfallendem Licht farblos, bei auffallendem Licht blau gefärbt und schillernd; diese Erscheinung ist noch bemerkbar, wenn 1 Thl. Aesculin in $1^1/_2$ Millionen Theilen Wasser gelöst ist; sie wird stärker bei Zusatz von Basen, und verschwindet auf Zusatz von Säuren, selbst von Essigsäure, tritt aber nach dem Sättigen der Säure wieder hervor. Der lufttrockne Aesculin enthält Krystallwasser ($C_{60}H_{34}O_{38} + 4\,HO$?), welches bei 115° fortgeht; bei 117° im Kohlensäurestrom getrocknet, soll es $C_{60}H_{33}O_{37}$ sein (Rochleder).

Zur Darstellung von Aesculin wird die zerkleinerte Rinde von *Aesculus hippocastanum* mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit und zur Syrupsdicke eingedampft; in einigen Tagen gesteht der Syrup zu einem dicken Brei, der mit kaltem Wasser umgerührt und ausgepresst unreines Aesculin zurücklässt, welches durch Umkrystallisiren mit starkem Alkohol, zuletzt mit Wasser gereinigt wird.

---

[1]) Minor: Berzelius' Jahresber. 12, S. 274. — Trommsdorff: Ebendas. 16, S. 283; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 14, S. 189 u. 205. — Rochleder und Schwarz: Bd. 87, S. 186; Bd. 88, S. 356. — Rochleder: Wien. Akad. Ber. Bd. 13, S. 169; Bd. 16, S. 1; Bd. 20, S. 351; Bd. 23, S. 1; Bd. 24, S. 32; Bd. 48 [2], S. 236; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 64, S. 29; Bd. 66, S. 208; Bd. 69, S. 211; Bd. 71, S. 414; Bd. 87, S. 1, Bd. 90, S. 433. — Zwenger: Ebendas. Bd. 62, S. 282; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 63.

[2]) Rochleder u. Schwarz hatten gefunden, dass Aesculin bei der Zersetzung mit Emulsin nahe 71 Proc., mit Säuren 52,5 Proc. Zucker geben; nach der Formel des Aesculins $C_{42}H_{24}O_{26}$ berechnet sich 74 Proc. Zucker; nach der Formel $C_{60}H_{34}O_{38}$ dagegen 51,5 Proc. Zucker; nach der Formel Zwenger's sollten nur 21,4 Proc. Zucker erhalten werden.

Das Filtrat der mit Bleizucker ausgefällten wässerigen Abkochung der Rinde kann dann auch mit Bleiessig gefällt werden, worauf der letztere Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersezt, und das Filtrat eingedampft wird.

Trommsdorff zieht die Rinde zuerst mit 8 Thln., dann nochmals mit 4 Thln. kochendem 80procentigem Alkohol aus, und destillirt den Alkohol soweit ab, dass der Rückstand $1^1/_2$ Thle. beträgt; nach einigen Wochen haben sich Krystalle von Aesculin abgeschieden, die mit kaltem Wasser abgewaschen und wie angegeben weiter gereinigt werden.

Das Aesculin schmilzt bei 160° in dünnen Schichten vorsichtig erhitzt ohne Zersetzung; die nach dem Erkalten amorphe Masse wird beim Uebergiessen mit Wasser krystallinisch. Stärker erhitzt zersetzt es sich unter Bildung von Aesculetin und von Zersetzungsproducten des Zuckers; auch bei der trocknen Destillation werden Krystalle von unreinem Aesculetin erhalten.

Salpetersäure und Chlor färben in Wasser gelöstes Aesculin roth unter Zersetzung. Verdünnte Säuren zerlegen es beim Kochen unter Bildung von Aesculetin und Glucose; diese Zersetzung ist von Zwenger und Rochleder nach den verschiedenen Formeln zu erklären gesucht [1]).

Aesculin			Aesculetin		Zucker
$C_{42}H_{24}O_{26}$	+ 6 HO	=	$C_{18}H_6O_8$	+	$2\,C_{12}H_{12}O_{12}$
$C_{60}H_{34}O_{38}$	+ 2 HO	=	$C_{36}H_{12}O_{16}$	+	$2\,C_{12}H_{12}O_{12}$
$C_{76}H_{41}O_{47}$	− 2 HO	=	$C_{64}H_{27}O_{33}$	+	$C_{12}H_{12}O_{12}$

Bei Einwirkung stärkerer Säuren entstehen neben dem Aesculin durch Zersetzung der Glucose humusartige Substanzen. Emulsin zerlegt in Wasser gelöstes Aesculin bei 26° bis 30° leicht in gleicher Weise wie die Säuren. Auch durch Erhitzen mit wässerigen Basen spaltet sich das Aesculin; das Aesculetin geht dabei aber gleich weiter in Aesculetinsäure, die Glucose in Glucinsäure und ähnliche Producte über. Beim Kochen mit alkalischer Kupferoxydullösung wird Kupferoxydul abgeschieden. Eisenchlorid löst das Aesculin mit grüner Farbe, wohl von Zersetzungsproducten herrührend.

Aesculin löst sich in Säuren leichter als in Wasser, ohne eigentliche Verbindungen damit zu bilden; es löst sich leicht in Alkalien. Die Lösungen zeigen eine starke Fluorescenz; die wässerige Lösung von Aesculin wird durch Bleiessig gefällt; der blassgelbe Niederschlag zeigt keine constante Zusammensetzung.

Aesculetin [2]).

Es findet sich in geringer Menge in der Kastanienrinde fertig gebildet; wird durch Spaltung des Aesculins erhalten und durch Zersetzung von Aesculetinhydrat. — Zusammensetzung: $C_{18}H_6O_8$ oder vielleicht

[1]) S. Note S. 100. — [2]) Literatur s. bei Aesculin.

$C_{36}H_{12}O_{16}$, nach Rochleder und Schwarz: $C_{64}H_{22}O_{28}$, nach Zwenger krystallisirt $C_{36}H_{12}O_{16} + 3HO$ oder $C_{64}H_{22}O_{28} + 5HO$. Es ist von Rochleder und Schwarz entdeckt, von diesen und von Zwenger untersucht.

Das Aesculetin krystallisirt in seideglänzenden Nadeln und Blättchen, nach dem Trocknen auf dem Filter eine silberglänzende Haut bildend; es schmeckt schwach bitter und kratzend, löst sich wenig in kochendem Wasser oder in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Die kalt gesättigte wässerige Lösung ist farblos, die heiss gesättigte gelblich; beide zeigen Fluorescenz, die auf Zusatz von etwas Ammoniak zunimmt, auf Zusatz von Säuren verschwindet. Das Krystallwasser entweicht bei 100°.

Zur Darstellung von Aesculetin wird Aesculin durch Erhitzen mit dem 12fachen Wasser, welches mit $^1/_8$ Volumen Schwefelsäure versetzt ist, im Wasserbade erwärmt, bis die Menge der sich abscheidenden Krystalle nicht mehr zunimmt; oder man kocht mit ziemlich concentrirter Salzsäure und verdünnt den beim Erkalten sich bildenden Krystallbrei mit etwas Wasser; nach dem Erkalten werden die Krystalle abfiltrirt. Das unreine Aesculetin wird mit Ammoniak befeuchtet und mit Wasser abgewaschen, dann aus heissem Wasser mit Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Das unreine Aesculetin kann auch so gereinigt werden, dass man die weingeistige Lösung mit Bleizucker fällt, den Niederschlag mit Weingeist und zuletzt mit Wasser abwäscht, und danach in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus der siedend filtrirten Flüssigkeit scheiden sich Aesculetinkrystalle ab.

Dieser Körper schmilzt in kleinen Mengen über der Weingeistlampe erhitzt unter Zersetzung, während sich ein Theil verflüchtigt; beim stärkern Erhitzen verkohlt er. Salpetersäure oxydirt ihn zu Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn beim Erhitzen; concentrirte Salzsäure löst ihn ohne Zersetzung. Aesculetin reducirt alkalische Kupferlösung und salpetersaures Silber rasch in der Wärme, langsam in der Kälte. In Berührung mit Natriumamalgam löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch roth färbt. Eisenchlorid färbt die Lösung von Aesculetin dunkelgrün; Säuren entfärben die Lösung. Antimonperchlorid verwandelt es in eine krystallisirbare chlorhaltende Substanz. Barytwasser verwandelt es beim Erhitzen in Aesculetinsäure: $C_{18}H_{12}O_{14}$, deren Barytsalz $= BaO \cdot C_{18}H_{11}O_{13}$ und das Bleisalz $10PbO \cdot 6C_{18}H_{10}O_{12}$ ist.

Wird eine Lösung von Aesculetin mit saurem Natriumsulfit gekocht und nach dem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure Alkohol hinzugefügt, so scheidet sich eine weisse krystallinische Verbindung ab: $C_{18}H_6O_8$, HO, $NaO \cdot S_2O_4 + HO$; diese Krystalle enthalten einen dem Aesculetin isomeren Körper; ihre Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft schnell roth; die ammoniakalische Lösung wird zuerst roth, dann azurblau, und zuletzt blutroth, wo sie dann prächtig fluorescirt; die aus

diesen Lösungen erhaltenen rothen oder grünen und die durch Reduction daraus gewonnenen weissen Körper enthalten auf 18 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Stickstoff. Durch Erhitzen mit saurem Ammoniumsulfit wird das Aesculetin auch leicht zersetzt; die gelbliche Lösung oxydirt sich rasch an der Luft, besonders bei Zusatz von freiem Alkali; bei Zusatz von freiem Ammoniak färbt sich die Lösung erst blutroth, dann dunkelblau; diese Lösung wird nun durch Barytsalze oder Bleisalze dunkelviolett oder blau gefällt; wird der Bleiniederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht eine grüne Lösung, welche sich an der Luft wieder roth färbt und dann beim Abdampfen einen rothen dem Carthamin ähnlichen Rückstand giebt, welcher mit Basen blaue Verbindungen bildet (Rochleder).

Mit Chloracetyl erwärmt giebt Aesculetin das Triacetylaesculetin: $C_{18}H_3(C_4H_3O_2)_3O_8$, weisse Krystallnadeln, die sich in kochendem Wasser, in Weingeist und in Aether lösen.

Das Aesculetin zeigt schwach saure Eigenschaften; es löst sich ohne Zersetzung mit goldgelber Farbe in reinen und kohlensauren Alkalien leichter als in Wasser; es löst sich in wässerigem Ammoniak beim Sieden leicht, beim Erkalten scheiden sich citrongelbe Blättchen des Ammoniaksalzes ab, welche an der Luft in kurzer Zeit alles Ammoniak verlieren; Wasser, welches nur Spuren Kalk enthält, färbt das Aesculetin gelb. Bis jetzt konnten bestimmte Verbindungen der Alkalien mit Aesculetin nicht erhalten werden. Eine Verbindung mit Blei, $2PbO, C_{18}H_4O_6$, wird durch Fällung mit Bleizucker in weingeistiger Lösung als ein citrongelber Niederschlag erhalten. Beim Fällen in wässeriger Lösung wird ein hellgelber gelatinöser Niederschlag, $2PbO, C_{18}H_4O_6 + 4HO$, erhalten, der sich beim längern Auswaschen unter Verlust von Bleioxyd zersetzt.

Aesculetinhydrat

nennt Rochleder einen Körper $C_{36}H_{13}O_{17}$, der in der Rosskastanienrinde in grösserer Menge enthalten ist [1]) als Aesculetin, es ist isomer mit Daphnetin, aber nicht damit identisch; es wird durch Wasserentziehung in Aesculetin übergeführt.

Das Aesculetinhydrat bildet farblose Krystallkörner, ist weniger löslich in Wasser als Aesculetin; die Lösung zeigt deutliche Fluorescenz; es sublimirt bei 203°, schmilzt über 250°, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wird es im Kohlesäurestrom auf 200° erhitzt, oder in einem Gemenge von heissem absolutem Alkohol mit concentrirter Salzsäure, oder auch in heisser concentrirter Salzsäure gelöst, so krystallisirt beim Erkalten Aesculetin; den gleichen Körper fällt Wasser aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure, sowie Essigsäure aus der Lösung in Ammoniak. Das Aesculetinhydrat reducirt Silbersalz und die alkalische Kupferlösung;

[1]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 90, S. 438; Jahresber. 1863. S. 590.

seine Lösung in saurem Ammoniumsulfit wird auf Zusatz von Ammoniak nicht blau. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; seine wässerige Lösung wird durch Barytwasser wie durch Bleizuckerlösung gelb gefällt.

Argyraescin.

Ein Glucosid, welches sich nach Rochleder in geringer Menge in den Kotyledonen der Samen reifer Kastanien [1]), etwas mehr in den ausgewachsenen aber noch unreifen Samen findet. — Zusammensetzung, bei 130° getrocknet $C_{108} H_{86} O_{48}$, bei 100° getrocknet $C_{108} H_{87} O_{49}$. Dieser Körper scheidet sich beim Verdunsten aus wasserhaltendem Weingeist in mikroskopischen Nadeln ab, die nach dem Eintrocknen auf dem Filter eine silberglänzende Haut bilden; beim Verdunsten der Lösung in Wasser oder in absolutem Weingeist bleibt es als amorphe durchsichtige Masse zurück; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Aether als weisse schleimige Substanz gefällt. Die farblose wässerige Lösung schäumt stark, sie wird durch Säuren nicht gefällt. Das Argyraescin löst sich auch in mässig starker Essigsäure, leichter in verdünntem Alkali. Es wird aus dem weingeistigen mit Wasser vermischten Extract durch Bleiessig gefällt; wird der Niederschlag mit Weingeist behandelt, und der lösliche Theil mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so krystallisirt beim Abdampfen Argyraescin aus. Es schmilzt bei höherer Temperatur und zersetzt sich unter Verbreitung eines weihrauchartigen Geruchs. Durch längere Einwirkung von Säuren oder Basen wird es in verschiedener Weise zersetzt. Die Lösung von Argyraescin in concentrirter Schwefelsäure ist goldgelb, auf Zusatz von wenig Wasser wird sie blutroth, bei Zusatz von mehr Wasser scheiden sich graugrüne Flocken ab. Beim Erhitzen mit wässerigen Säuren zerfällt es in Argyraescetin und Zucker:

$$C_{108} H_{86} O_{48} + = C_{84} H_{62} O_{24} + 2 C_{12} H_{12} O_{12}.$$

Das Argyraescetin, $C_{84} H_{62} O_{24}$, scheidet sich aus der sauren Lösung auf Zusatz von Wasser in gelblichen Flocken ab, die durch Lösen in Alkohol und fractionirte Fällung mit Wasser rein erhalten werden. Es ist nach dem Trocknen ein amorpher weisser Körper, der in der Hitze harzartig schmilzt und durch höhere Temperatur zersetzt wird.

Das Agyraescin löst sich in Kalilauge, die farblose Lösung wird beim Erwärmen zuerst gallertartig, nach einiger Zeit wieder dünnflüssig; bei kürzerer Einwirkung und schwächerer Lauge entsteht hier zuerst unter Abscheidung von 1 Aeq. Propionsäure eine Säure $C_{102} H_{82} O_{46}$, die auch schon in den Kotyledonen enthalten sein soll, deren in Alkohol unlösliches Kalisalz weisse seideglänzende Krystalle bildet; durch doppelte Zersetzung wird daraus ein Barytsalz: $4\,BaO . C_{102} H_{86} O_{50}$ erhalten. Bei kürzerer Einwirkung von Kalilauge entsteht unter Abscheidung eines zweiten Aequivalentes Propionsäure die Aescinsäure: $C_{96} H_{80} O_{46}$.

[1]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87, S. 3; Jahresber. 1862. S. 489.

Aphrodaescin.

Ein Körper [1]), welcher in dem weingeistigen Extract der Kastanien in grösserer Menge als Argyraescin enthalten ist; von Fremy [2]) früher für Saponin gehalten. Zusammensetzung: $C_{104}H_{84}O_{46}$. Das Aphrodaescin ist ein farbloser amorpher Körper, dessen Staub heftiges Niesen erregt; es ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, die wässerige Lösung schäumt sehr stark.

Zur Darstellung dieses Körpers wird das weingeistige Extract der Samen mit Bleizucker, und das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der in Weingeist unlösliche Theil des letzteren Niederschlags wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt; durch Zusatz von krystallisirtem Baryt fällt Aphrodaescin-Baryt nieder, der durch verdünnte Salzsäure zersetzt wird; die Barytverbindung des Aphrodaescins ist $BaO.C_{104}H_{83}O_{45} + 3\,HO$. Durch Erhitzen mit wässerigem Kali zerfällt dieses Aphrodaescin in Aescinsäure und Buttersäure:

$$\underbrace{C_{104}H_{84}O_{46}}_{\text{Aphrodaescin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{96}H_{80}O_{46}}_{\text{Aescinsäure}} + \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure}}$$

Aescinsäure.

Dieses Glucosid findet sich in kleiner Menge fertig gebildet in dem Samen der Kastanien [3]), es bildet sich beim Zersetzen von Argyraescin unter Abscheidung von Propionsäure oder aus Aphrodaescin neben Buttersäure. — Zusammensetzung: $C_{96}H_{80}O_{46}$. Diese Säure ist meistens eine amorphe farblose leicht zerreibliche Masse, welche sich durch Kochen mit starkem Weingeist in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Sie ist löslich in Weingeist, und wird aus dieser Lösung durch Wasser wie durch Aether als gelatinöse Masse gefällt. Sie bildet mit Kali seideglänzende in Wasser schwerlösliche Krystalle: $KO.C_{96}H_{79}O_{45}$ (bei 110° im Vacuum getrocknet). Das äscinsaure Blei ist ein weisser amorpher Körper.

Durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure spaltet sich die Aescinsäure in Telaescin und Zucker:

$$\underbrace{C_{96}H_{80}O_{46}}_{\text{Aescinsäure}} + 6\,HO = \underbrace{C_{72}H_{62}O_{28}}_{\text{Telaescin}} + \underbrace{2\,C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}}$$

Telaescin erhält man auch durch Zersetzung von Argyraescin oder Aphrodaescin mittelst wässeriger Säuren. Bei Gegenwart von Alkohol bilden sich bei Zerlegung der genannten Körper durch Säuren neben Zucker und Mannitan (?) verschiedene dem Chinovabitter ähnliche Substanzen.

---

[1]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87, S. 12; Jahresber. 1862. S. 491.
[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 15, S. 188.
[3]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87, S. 16; Jahresber. 1862. S. 491.

Wird die siedende alkoholische Lösung von Aescinsäure und Telaescin mit Salzsäuregas behandelt, so färbt sie sich blutroth, und Wasser fällt dann Aescigenin: $C_{18} H_{38} O_8$; ein weisses undeutlich krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf Zusatz von Wasser mit rother Farbe. Es löst sich in Essigsäurechlorid und giebt beim Abdampfen eine amorphe Acetylverbindung: $C_{56} H_{44} O_{14}$ ($= C_{48} H_{38} O_8 + 2 C_4 H_3 O_3$).

Quercitrin.

Quercitrinsäure. Quercimelin. Ein in der Rinde von *Quercus tinctoria* enthaltenes Glucosid. Es scheint, dass in dieser Rinde aber verschiedene in den Eigenschaften ähnliche Glucoside vorkommen, die man bis jetzt alle als Quercitrin bezeichnet. Das Quercitrin ist zuerst von Bolley untersucht, später von Stein, von Zwenger und Droncke, und von Hlasiwetz und Pfaundler [1]). Das Morindin (aus der Wurzel von *Morinda citrifolia*), das Rhamnin (aus den Gelbbeeren) und das Thujin (aus dem grünen Theile der *Thuja occidentalis*) sind dem Quercitrin sehr ähnlich und vielleicht damit identisch. Nach Rochleder findet sich Quercitrin auch in den Blüthen der Rosskastanie; nach Hlasiwetz in den chinesischen Theeblättern; nach Wagner verhält sich der gelbe Farbstoff von Hopfen ähnlich wie Quercitrin. — Die Zusammensetzung des Quercitrins war von Bolley $C_{16} H_9 O_{10}$ angegeben; nach Rigaud ist sie $C_{36} H_{20} O_{21}$; nach Stein $C_{18} H_{10} O_{10}$; nach Zwenger und Droncke $C_{38} H_{24} O_{26}$; Hlasiwetz gab die Formel $C_{70} H_{38} O_{42}$; Hlasiwetz und Pfaundler $C_{66} H_{36} O_{40}$; das getrocknete Quercitrin ist nach Zwenger und Droncke $C_{38} H_{18} O_{20}$, nach Hlasiwetz $C_{66} H_{30} O_{34}$.

Das Quercitrin bildet gelbe mikroskopische tafelförmige Krystalle, die zerrieben ein hellcitrongelbes Pulver geben, sie sind geruchlos, von schwach bitterem Geschmack, lösen sich schwer in kaltem (in 2485 Thle.) und auch wenig in kochendem Wasser (in 143 Thln. nach Stein, in

---

[1]) Bolley, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37, S. 101; Bd. 62, S. 136; Bd. 115, S. 54. Jahresber. 1861, S. 708; 1864, S. 564. Schweiz. polyt. Zeitschr. Bd. 9, S. 22. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 91, S. 238. — Rigaud, Annal. d. chim. et de phys. [3] Bd. 42, S. 244; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 285. Jahresber. 1854. S. 615. — Wurtz, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 42, S. 244. — Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. Bd. 17, S. 375; Bd. 36, S. 401. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 123; Bd. 112, S. 96; Bd. 115, S. 44; Bd. 124, S. 358; Bd. 127, S. 362; Bd. 142, S. 234. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 67, S. 97; Bd. 78, S. 257; Bd. 90, S. 452; Bd. 94, S. 96. Jahresber. 1855, S. 698; 1859, S. 524; 1863, S. 585. — Stein: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 85, S. 351; Bd. 88, S. 280. Jahresber. 1862, S. 499. — Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 77, S. 34; Bd. 87, S. 35, Jahresber. 1859, S. 522. — Zwenger und Droncke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 1, S. 266; Bd. 123, S. 153. Jahresber. 1861, S. 762; 1862, S. 498; 1864, S. 762 und 775.

425 Thln. nach Rigaud); sie sind in 4 Thln. kochendem und in 23 Thln. kaltem Weingeist löslich, Wasser fällt die Lösung. Aether löst das Quercitrin kaum.

Zur Darstellung des Glucosids wird die gepulverte Rinde im Verdrängungsapparat mit 6 Thln. Alkohol von 0,84 spec. Gewicht ausgezogen und daraus durch Hausenblase zunächst die Gerbsäure gefällt; das Filtrat wird nach Zusatz von Wasser verdampft, wobei sich zuerst braune Harztropfen abscheiden, später beim Stehen Quercitrin krystallisirt. Oder man kocht die Rinde mit Alkohol aus, verdampft diesen, und fällt den Rückstand nach Zusatz von Essigsäure mit Bleizucker aus, worauf das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und abgedampft wird. Auch durch Auskochen mit Wasser, Verdampfen der Abkochung zum Krystallisiren wird unreines Quercitrin erhalten. Um es zu reinigen, wird es in Weingeist gelöst und nach Zusatz von Wasser zum Krystallisiren verdampft.

Quercitrin wird über 200° zersetzt, wobei etwas Quercetin sublimirt; seine Lösung färbt sich an der Luft; mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt es Ameisensäure; es reducirt Silbersalz und Goldchlorid schon in der Kälte; alkalische Kupferlösung erst bei längerem Kochen; Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Oxalsäure; verdünnte Mineralsäuren spalten es beim Erwärmen in Quercetin und Zucker; Essigsäure bewirkt diese Zerlegung nicht; auch Emulsin zerlegt es nicht. Der Process der Spaltung wird von den verschiedenen Chemikern sehr verschieden angegeben:

Quercitrin Quercetin

1) $C_{36}H_{20}O_{21} + 4HO = C_{24}H_9O_{10} + C_{12}H_{15}O_{15}$ (Rigaud)
2) $C_{38}H_{18}O_{20} + 7HO = C_{26}H_{10}O_{12} + C_{12}H_{15}O_{15}$ (Zwenger, Droncke)
3) $C_{58}H_{30}O_{34} - 2HO = C_{46}H_{16}O_{20} + C_{12}H_{12}O_{12}$ (Hlasiwetz)
4) $C_{70}H_{36}O_{40} + 4HO = C_{46}H_{16}O_{20} + 2.C_{12}H_{12}O_{12}$ (Hlasiwetz)
5) $C_{66}H_{30}O_{34} = C_{54}H_{18}O_{24} + C_{12}H_{12}O_{10}$ (Hlasiwetz und Pfaundler erhielten neben Quercetin den dem Dulcite isomeren Isodulcit.

Nach der Formel 1) berechnet sich 60,8 Proc. Quercetin; nach 2) 64,5 Proc., nach 4) 58,2 Proc. Quercetin; Rigaud erhielt 61,4 Proc., Stein 62,9 Quercetin, was annähernd zu diesen Formeln passt. Nach einer früheren Mittheilung fand Hlasiwetz 27,9 Proc. Zucker, was der Formel 3) (berechnet 27,7) ziemlich entspricht; nach den neuesten Untersuchungen erhielt er 25,1 (berechnet 23,5 Proc.) Isodulcit.

Das Quercitrin löst sich leicht in wässerigen Alkalien; die Lösung in Barytwasser wird durch Kohlensäure nicht zersetzt; die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft rasch dunkel, Bleizucker und Bleiessig geben in der wässerigen und weingeistigen Lösung gelbe Niederschläge, die sich in Essigsäure lösen.

Quercetin.

Meletin, Rhamnetin, Fisetin. Dieser von Rigaud entdeckte Körper findet sich nach Bolley fertig gebildet in den Gelbbeeren und in dem Fisetholz; es bildet sich durch Zersetzung des Quercitrins, des Robinins, des Rutins und Rhamnins. Quercetin wird nach Rochleder auch aus den Blüthen und den reifen Samen der Rosskastanien erhalten, nach Bolley aus den Beeren von *Hippophae rhamnoides*; nach Stein aus den Blüthen von *Cornus mascula*. — Zusammensetzung nach Rigaud: $C_{24} H_9 O_{10}$; nach Wurtz $C_{26} H_{10} O_{12}$; nach Hlasiwetz $C_{46} H_{16} O_{20}$; nach Hlasiwetz und Pfaundler $C_{54} H_{18} O_{24}$.

Das Quercetin bildet kleine gelbe Nadeln, oder ein citrongelbes Pulver; es ist geruchlos, schmeckt herbe, nach Stein bitter wie Chinin; es löst sich kaum in kaltem, und selbst wenig in kochendem Wasser, leichter in Weingeist, beim Sieden ziemlich leicht auch in wässerigem Weingeist, weniger leicht in Aether; es löst sich ferner in warmer Essigsäure, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Seine Lösung färbt Leinwand lebhaft gelb.

Das Quercetin wird durch Kochen von Quercitrin, Rutin oder Robinin (Thujin und Rhamnin?) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, es scheidet sich beim Erkalten nach längerem Stehen nahezu vollständig ab.

Es verliert bei 120° langsam Krystallwasser (7 bis 10 Proc.), und färbt sich dabei zuweilen grünlich, es schmilzt rasch erhitzt über 250°, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; beim langsamen Erhitzen wird ein grosser Theil zersetzt, ein Theil sublimirt unzersetzt.

Das Quercetin wird auch durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, und selbst mit concentrirter Salzsäure nur wenig verändert; Salpetersäure wirkt schon in der Kälte ein, beim Erhitzen bildet sich Oxalsäure; es reducirt Silberlösung leicht in der Kälte, Goldchlorid oder alkalische Kupferlösung sogleich in der Wärme.

In einer ammoniakalischen Lösung verwandelt sich das Quercetin langsam in Quercetinamid; welches auch bei 12stündigem Erhitzen der Lösung auf 150° entsteht; es ist eine amorphe braune Masse von nicht bestimmter Zusammensetzung, die sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist oder Aether, so wie in Salzsäure oder wässerigem Ammoniak löst.

Wird Quercetin mit starker Kalilauge gekocht, oder mit 3 Thln. Kalihydrat mässig erhitzt, so entsteht Phloroglucin und Quercetinsäure nebst geringer Menge einer nach dem Sättigen mit Salzsäure sich in grünlichgelben Flocken ausscheidenden Substanz, die durch Umkrystallisiren in glänzenden Schuppen erhalten wird; dieser Körper, Paradiscetin [1]), hat grosse Aehnlichkeit mit dem Quercetin, und giebt beim weiteren Zersetzen die gleichen Producte, hat aber die Zusammensetzung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94, S. 91.

$C_{30}H_{10}O_{12}$. — Beim starken Erhitzen des Quercetins mit Kalihydrat entsteht durch weitere Zersetzung Quercimerinsäure und zuletzt Protocatechusäure. Bei Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung auf Quercetin entstehen neben Phloroglucin zwei krystallisirbare durch Bleizucker fällbare Körper, ein ziemlich schwierig löslicher Körper $C_{26}H_{12}O_{10}$, und eine leichter lösliche Säure $C_{14}H_8O_6$; bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam verwandelt sich der schwerer lösliche Körper in den leichter löslichen, und dieser endlich in Phloroglucin und Protocatechusäure. In saurer Lösung verwandelt Natriumamalgam die alkoholische Lösung von Quercetin in einem rothen durch Alkalien grün werdenden Körper, Paracarthamin von Stein, der leicht wieder in Quercetin zurückgeführt wird.

Das Quercetin löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten mit goldgelber Farbe. Aus einer concentrirten Lösung von 1 Thl. Quercetin mit 3 Thln. kohlensaurem Kali oder 5 Thln. kohlensaurem Natron in Wasser krystallisiren die Verbindungen: $2\,KO.C_{54}H_{18}O_{24}$, und $2\,NaO.C_{54}H_{18}O_{24}$. Mit Eisenchlorid färbt Quercetin sich dunkelgrün, beim Erwärmen dunkelroth; die weingeistige Lösung wird durch Bleizuckerlösung ziegelroth gefällt, der Niederschlag hat nach dem Auswaschen eine veränderliche Zusammensetzung. Beim längeren Kochen einer alkoholischen Lösung von Quercetin unter Zusatz von Zink und etwas Salzsäure bildet sich $4\,ZnO.C_{54}H_{18}O_{12} + 4\,HO$ als ein dunkelgelber krystallinischer Niederschlag, der selbst im siedenden Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Quercetinsäure[1]), entsteht aus Quercetin neben Phloroglucin bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali; wird die Schmelze zuerst mit Weingeist und Aether ausgezogen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleisalz gefällt, der Niederschlag dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so krystallisirt nach dem Abdampfen die Säure in seideglänzenden Nadeln $C_{30}H_{10}O_{14} + 6\,HO$ (nach früherer Angabe $C_{34}H_{12}O_{16} + 7\,HO$); sie löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Weingeist oder Aether. Bei 100° getrocknet sind die Krystalle wasserfrei, bei höherer Temperatur sublimirt ein Theil der Säure unzersetzt; die wässerige Lösung färbt sich an der Luft gelb, die alkalische später intensiv roth, so dass 0,001 Gm. Quercetinsäure noch 10 Liter Flüssigkeit deutlich roth färbt. Mit Chloracetyl in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt, bildet sich eine weisse Acetylverbindung $C_{42}H_{16}O_{22}$, d. i. $C_{30}H_7(C_4H_3O_3)_3O_{14}$, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht löslich ist.

Beim weiteren Erhitzen mit Kalihydrat zersetzt sich die Quercetinsäure unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff in Quercimerinsäure[1]) ($C_{16}H_6O_{10}$) und Protocatechusäure ($C_{14}H_6O_8$); die erstere bildet farblose

[1]) Hlasiwetz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112, S. 96; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94, S. 80. — Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 213.

Krystallkörner, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen; ihre Lösung färbt Eisenchlorid dunkelblau, reducirt Silbersalze und die alkalische Kupferlösung; in alkalischer Lösung färbt sie sich schnell roth und fällt die Bleisalze weiss. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandeln sie sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Protocatechusäure und Kohlensäure.

Rutin.

Rutinsäure. Phytomelin oder Melin. Ein in der Gartenraute und den Cappern, besonders auch in den chinesischen Gelbbeeren vorkommendes Glucosid, von Weiss zuerst dargestellt, dann von Bornträger, von Rochleder und Hlasiwetz, hauptsächlich von Stein, zuletzt von Zwenger und Droncke untersucht; es ward früher für identisch mit Quercitrin gehalten; andererseits hat der gelbe Farbstoff des Safflors und der im Stroh von Buchweizen enthaltene Körper grosse Aehnlichkeit mit Rutin. — Zusammensetzung: Nach Bornträger ist das bei 100° getrocknete Rutin $C_{12}H_8O_8$; nach Stein $C_{18}H_{12}O_{12}$; nach Zwenger und Droncke ist das krystallisirte Rutin $C_{50}H_{28}O_{30} + 4HO$.

Das Atomgewicht ist jedenfalls höher als von Bornträger und Stein annehmen; zur Feststellung der Formel gehört auch die nähere Untersuchung des bei der Spaltung sich ergebenden Zuckers, ob es ein Kohlehydrat ist oder nicht.

Das Rutin bildet hellgelbe schwach seideglänzende Krystallnadeln, ist geruchlos, zeigt einen schwachen Geschmack, löst sich kaum in kaltem und nur schwierig in kochendem Wasser (in 185 Thle. nach Stein), dagegen leicht in kochendem wässerigen Alkohol, krystallisirt aber erst wieder nach dem Verdunsten; in Aether löst es sich selbst nicht beim Sieden.

Das Rutin kann aus der Gartenraute, aus den eingemachten Cappern des Handels oder aus den chinesischen Gelbbeeren dargestellt werden, am reichlichsten wird es aus den letzteren erhalten.

Zur Darstellung von Rutin aus *Ruta graveolens* wird die getrocknete Pflanze mit Essig ausgekocht; aus dem Filtrat scheidet sich unreines Rutin aber erst nach mehreren Wochen ab; es wird durch Umkrystallisiren zuerst aus verdünnter Essigsäure, dann aus Weingeist gereinigt. Aus der Waifa oder chinesischen Gelbbeere, den unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica*, wird durch Auskochen mit 80procentigem Weingeist und Abdampfen unreines Rutin erhalten und durch Abwaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist gereinigt. Durch fractionirte Fällung der weingeistigen Lösung mit Bleioxyd wird zuerst unreines, später reines Rutin-Bleioxyd gefällt, welches dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Das krystallisirte Rutin bei 100° getrocknet ist $C_{50}H_{28}O_{30} + 4HO$; erst nach dem Trocknen bei 150° ist es wasserfrei; bei 180° schmilzt es

und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Das Rutin giebt mit Salpetersäure erhitzt Oxalsäure; in alkalischer Lösung oxydirt es sich leicht in der Luft; es reducirt Silber- und Goldlösung, aber nicht die alkalische Kupferlösung; durch Kochen mit verdünnten Säuren besonders rasch in weingeistiger Lösung wird es zerlegt in Quercetin und einen unkrystallisirbaren nicht gährungsfähigen Zucker, der alkalische Kupferlösung schon in der Kälte reducirt. Nach Zwenger ist die Zersetzung folgende [1]):

$$C_{50}H_{32}O_{34} + 2HO = C_{26}H_{10}O_{12} + C_{24}H_{24}O_{24}.$$

Auch Ameisensäure und Essigsäure bewirken schon eine theilweise Zersetzung des Rutins. — Natriumamalgam verwandelt das gelöste Rutin in Paracarthamnin, einen rothen Körper, der durch Basen grün, durch Säuren wieder roth gefärbt wird. — Rutin löst sich in wässerigen Alkalien und Erdalkalien mit gelber Farbe, Säuren scheiden es unverändert ab; es zersetzt kohlensaures Natron unter Entwickelung der Kohlensäure. Es färbt Eisenchlorid dunkelgrün. Aus weingeistiger Lösung fällt Bleizucker die Rutin-Verbindung: $4PbO . C_{50}H_{28}O_{30}$.

Das Rutin soll mit Alaunsalz sich zum Färben von Thierwolle und Seide eignen, weniger für Baumwolle [2]).

Robinin.

In der Blüthe von *Robinia pseudacacia* von Zwenger und Droncke [3]) entdecktes Glucosid. — Zusammensetzung: $C_{50}H_{30}O_{32} + 11HO$. Dieser in seiner Zusammensetzung den Rutin sich anreihende Körper krystallisirt in feinen strohgelben schwach glänzenden Nadeln, die sich leicht in kochendem Wasser oder wasserhaltendem Weingeist, nicht in Aether lösen.

Das Robinin wird aus den frischen Blüthen der Acacie durch Auskochen erhalten, die Abkochung wird zum Syrup abgedampft, dieser mit Weingeist ausgekocht, und das Filtrat nach dem Eindampfen krystallisirt; die Krystallmasse wird ausgepresst und mit kaltem Weingeist abgewaschen, und nach dem Lösen im siedenden Wasser mit Bleizucker versetzt; aus dem Filtrat wird dann durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen zur Krystallisation und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reines Robinin erhalten.

Die Krystalle verlieren bei 100° alles Wasser; das trockene Robinin schmilzt bei 195°; die gelbe Flüssigkeit giebt beim Erkalten eine

---

[1]) Nach dieser Formel berechnet sich aus 100 Thln. Rutin 43,3 Quercetin; Zwenger und Droncke erhielten 42 Proc. des Rutins an Quercetin, Hlasiwetz 58 Proc., Stein 53 bis 60 Proc.

[2]) v. Kurrer, Dingler's polyt. Journ. Bd. 129, S. 219.

[3]) Zwenger und Droncke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 1, S. 257. Jahresber. 1861, S. 774.

amorphe Masse; bei der trockenen Destillation wird sie zersetzt, es bildet sich dabei etwas Quercetin. Salpetersäure oxydirt das Robinin zu Oxalsäure; es reducirt Silbersalz langsam, alkalische Kupferlösung und Chlorgold beim Erhitzen rasch. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen es beim Erhitzen in Quercetin und Zucker. $C_{50}H_{30}O_{32} + 4\,HO = C_{26}H_{10}O_{12} + C_{24}H_{24}O_{24}$.

Der Robinzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, ist ein Syrup, welcher weinsaures Kupferoxyd-Kali in der Kälte reducirt, aber nicht gährungsfähig ist; mit Salpetersäure gekocht, bildet er hauptsächlich Pikrinsäure und nur wenig Oxalsäure.

Robinin wird durch Emulsin nicht zersetzt. Es löst sich in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe; die ammoniakalische Lösung bräunt sich an der Luft. Die wässerige Lösung von Robinin wird durch Bleiessig gelb gefällt, nicht durch Bleizucker.

Fraxin.

Paviin. Ein in der Rinde von *Fraxinus excelsior* und von *Aesculus hippocastanum* vorkommendes Glucosid, die Ursache der Fluorescenz der Abkochung der Rinden. Von Salm-Horstmar entdeckt; von ihm, von Stokes und von Rochleder untersucht[1]). — Zusammensetzung (bei 100° getrocknet) nach Rochleder: $C_{54}H_{31}O_{35}$, nach einer späteren Angabe: $C_{64}H_{37}O_{41}$; das bei höherer Temperatur getrocknete Glucosid ist $C_{54}H_{30}O_{34}$ und $C_{64}H_{36}O_{40}$, oder vielleicht $C_{32}H_{18}O_{20}$. Nach der ersten Formel soll das Fraxin 57, nach der letzten 48 Proc. Zucker geben; Rochleder erhielt bei nicht ganz reiner Substanz 54 Proc. Zucker; dagegen giebt er später an, 55,2 Proc. Fraxetin erhalten zu haben, was mit der Formel $C_{32}H_{18}O_{20}$ stimmt, woraus sich 55,5 Proc. berechnen.

Das reine Fraxin krystallisirt aus Weingeist in farblosen Krystallnadeln, es ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser oder Weingeist, in Aether ist es unlöslich. Die Lösungen zeigen bläulich grüne Fluorescenz, besonders bei Zusatz von etwas Alkali, Säuren machen die Erscheinung verschwinden. Die Abkochung der zur Blüthezeit gesammelten Rinde von Fraxinus excelsior wird zuerst mit Bleizucker, das Filtrat dann mit Bleiessig gefällt, und der Niederschlag nach dem Abwaschen in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus dem zur Syrupdicke eingedampften Filtrat krystallisirt Fraxinin, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Aus der Rosskastanienrinde stellt man Fraxin dar, indem man sie

[1]) Salm-Horstmar, Pogg. Annalen. Bd. 97, S. 637; Bd. 100, S. 607; Bd. 107, S. 327. Rochleder, Ebend. Bd. 107, S. 331; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 78, S. 360; Bd. 80, S. 173; Bd. 90, S. 433; Chem. Centralb. 1860. S. 481; 1864. S. 481; Jahresber. 1860. S. 556; 1863. S. 588. Stokes, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 79, S. 115; Jahresber. 1859. S. 578; Chem. Soc. Quart. Journ. Bd. 11, S. 17; Bd. 12, S. 126.

mit starkem Alkohol auszieht, die Lösung mit weingeistigem Bleizucker fällt, den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eindampft; die Krystalle werden mit wenig eiskaltem Wasser abgewaschen und umkrystallisirt.

Das trockne Fraxin schmilzt bei 190°; es ist nach dem Erkalten eine gelbliche amorphe Masse; bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Wasserverlust, der rothe amorphe Rückstand enthält nun Fraxetin; beim Erwärmen mit verdünnter Säure entsteht der gleiche Körper neben Zucker:

Fraxin		Fraxetin		
$C_{54}H_{30}O_{34}$	+ 6 HO =	$C_{30}H_{12}O_{16}$	+ 2	$C_{12}H_{12}O_{12}$
$C_{32}H_{18}O_{20}$	+ 2 HO =	$C_{20}H_{8}O_{10}$	+	$C_{12}H_{12}O_{12}$.

Fraxetin.

Fraxetinsäure, Paviëtin [1]). Spaltungsproduct des Fraxins. Zusammensetzung: $C_{30}H_{12}O_{16}$ oder vielleicht $C_{20}H_8O_{10}$. Das krystallisirte Fraxetin $C_{20}H_8O_{10}$ + HO, aus der Fraxinusrinde dargestellt, ist weiss, das aus der Kastanienrinde dargestellte gelb; wird das letztere sublimirt, so ist es auch farblos (Rochleder); es ist geruchlos, schmeckt schwach herbe, reagirt schwach sauer, löst sich in 10000 kaltem oder 33 kochendem Wasser, etwas leichter in Weingeist, auch in warmem Aether; es sublimirt bei 200° und bildet eine farblose wollige Krystallmasse, es schmilzt bei 230° ohne sich zu bräunen, und erstarrt krystallinisch; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine rothe Lösung, die bald farblos wird. Fraxetin färbt Eisenoxydsalze und reducirt essigsaures Silber. Es färbt sich mit reinen und kohlensauren Alkalien gelb, mit Barythydrat roth; mit essigsaurem Baryt gelb, beim Verdunsten wird letztere Lösung grün; es fällt Cadmium- und Bleiacetat gelb.

Daphnin.

Dieser in der Rinde von *Daphne Mezereum* und *D. alpina* und zwar am reichlichsten zur Blüthezeit enthaltene Körper ward von Vauquelin [2]) dargestellt, von C. Gmelin und Bär [3]) näher untersucht, von Zwenger [4]) als Glucosid erkannt. — Zusammensetzung nach Zwenger $C_{62}H_{34}O_{38}$, und krystallisirt $C_{62}H_{34}O_{38}$ + 8 HO, nach Rochleder [5]) $C_{60}H_{34}O_{38}$, und

---

[1]) Literatur s. b. Fraxin.

[2]) Annales de chim. [1] Bd. 84, S. 174. — [3]) Schweigger, Bd. 35, S. 1. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 1; Jahresber. 1860. S. 552. — [5]) Wien. Akad. Bericht. Bd. 48, [2] S. 236; Chem. Centralbl. 1864, S. 481; Jahresber. 1863, S. 591.

nach ihm isomer mit Aesculin. Das Daphnin bildet farblose durchsichtige Krystallnadeln, schmeckt sehr bitter, löst sich in der Kälte wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol; beim Sieden löst es sich in beiden Flüssigkeiten leicht, in Aether ist es unlöslich. Um Daphnin darzustellen, wird der aus dem weingeistigen Extract der Rinde von *Daphne Mezereum* nach dem Ausziehen mit Aether bleibende Rückstand mit Wasser ausgekocht, und nach dem Absetzen des Harzes die Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt; die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat eingedampft, und darauf durch Verdünnen mit Wasser Harz abgeschieden; diese Operationen werden einige Male wiederholt, endlich wird der Syrup wiederholt mit Aether geschüttelt, um ihm alles Harz zu entziehen, wonach aus der wässerigen Lösung das Daphnin bald krystallisirt; durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es gereinigt.

Das krystallisirte Daphnin verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 200°, nach dem Erkalten krystallinisch erstarrend; etwas über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt es sich, wobei Daphnetin sublimirt. Es wird durch heisse Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; es reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung beim Erhitzen; die reinen und kohlensauren Alkalien färben das gelöste Daphnin besonders rasch in der Wärme braunroth. Durch Kochen mit verdünnter Säure wird es in Daphnetin und Zucker zerlegt: $C_{62}H_{34}O_{38} + 4HO = C_{38}H_{14}O_{18} + 2C_{12}H_{12}O_{12}$. Beim Erwärmen mit Emulsin oder beim Stehen mit Hefe nach Zusatz von etwas Glucose wird es in ähnlicher Weise zerlegt.

Daphnetin.

Zersetzungsproduct des Daphnins[1]). — Zusammensetzung nach Zwenger $C_{38}H_{14}O_{18}$; nach Rochleder $C_{36}H_{13}O_{17}$, und demnach isomer mit dem Aesculetinhydrat (s. S. 103).

Das Daphnetin bildet farblose feine das Licht stark brechende Säulen; es schmeckt herbe, riecht beim Erwärmen angenehm, löst sich leicht in siedendem Wasser oder Weingeist, wenig in Aether. Es wird dargestellt durch Kochen von Daphnin mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist; die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abfiltriren in warmem Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, und der Niederschlag unter kochendem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem heissen Filtrat krystallisirt farbloses Daphnetin.

Es verliert, vorsichtig auf 220° erhitzt, wo es zu sublimiren beginnt, 1 Aeq. Wasser (und ist dann nach Rochleder isomer mit Aesculetin, $C_{36}H_{12}O_{16}$); es schmilzt über 250°; stärker erhitzt wird es theilweise

[1]) Literatur: Zwenger und Rochleder, vergl. bei Daphnin.

zersetzt. Es löst sich in heisser Salzsäure und in kalter Schwefelsäure ohne Zersetzung; reducirt leicht salpetersaures Silberoxyd und die alkalische Kupferlösung; es löst sich in reinen oder kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe; durch wenig Eisenoxydsalz färbt es sich grün. Die wässerige Lösung von Daphnetin wird durch Bleizucker oder Bleiessig gelb gefällt, der Niederschlag $4\,PbO\,.\,C_{38}H_{10}O_{14}$ ist zuweilen ein gelbes Pulver, das sich in Essigsäure löst.

Myronsäure.

Ein saures schwefelhaltendes Glucosid des schwarzen Senfsamens, von Bussy[1]) zuerst entdeckt, danach von Ludwig und Lange als Glucosid erkannt. — Zusammensetzung: $C_{20}H_{19}NS_4O_{20}$. Die Myronsäure kommt im Senfsamen als Kalisalz vor und lässt sich aus diesem durch Weinsäure abscheiden; sie zerfällt dabei sehr leicht und ist daher nicht weiter bekannt.

Das myronsaure Kali, $KO\,.\,C_{20}H_{18}NS_4O_{19}$, krystallisirt in farblosen und geruchlosen seideglänzenden Nadeln von kühlend bitterlichem Geschmack, die sich leicht in Wasser lösen, in absolutem Alkohol kaum und in Aether nicht löslich sind.

Zur Darstellung des Salzes wird gepulverter schwarzer Senfsamen, um das darin enthaltene Ferment zu tödten, zuerst mit Weingeist zum Sieden erhitzt, dann abgepresst und der Rückstand nach dem Trocknen mit kaltem Wasser ausgezogen; dieser Auszug wird mit kohlensaurem Baryt versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 85procentigem Weingeist ausgekocht; aus dem Filtrat krystallisirt das myronsaure Kali.

Dieser Körper wird durch trockne Destillation zersetzt unter Entwickelung knoblauchartig riechender Dämpfe; verdünnte Schwefelsäure zersetzt das myronsaure Kali beim Kochen, die resultirende Flüssigkeit reducirt die alkalische Kupferlösung, wird aber durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt. Bei Einwirkung von Barytwasser bildet sich Ammoniak und Bariumsulfat, der Hälfte des Schwefelgehalts der Myronsäure entsprechend; es entsteht aber kein Senföl, sondern dieses bleibt in Verbindung mit den Elementen des Zuckers.

Salpetersaures Silber giebt mit myronsaurem Kali einen weissen Niederschlag, $2\,AgO\,.\,C_8H_5NS_4O_6$, während Zucker in der Lösung bleibt; der Niederschlag enthält die Elemente von Allylrhodanür, $C_8H_5NS_2$, und Silbersulfat, $2\,AgO\,.\,S_2O_6$, und zerfällt beim Erwärmen leicht unter Bildung von Senföl; Schwefelwasserstoff zersetzt die Silberverbindung unter Abscheidung von Schwefelsilber in Cyanallyl, Schwefel und freie Schwefelsäure:

$$2\,AgO\,.\,C_8H_5NS_4O_6 + 2\,HS = C_8H_5N + 2\,AgS + 2\,S + 2\,HO\,.\,S_2O_6.$$

---

[1]) Bussy, Journ. de pharm. 1840. Janv. 39. Ludwig u. Lange, Krit. Zeitschr. [3] S. 430 u. 577. Will u. Körner, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 125, S. 257; Jahresber. 1863, S. 495; Chem. Centralbl. 1864, S. 70.

In Berührung mit dem Ferment des Senfsamens, dem Myrosin (siehe Bd. I, S. 376), zerfällt das in Wasser gelöste myronsaure Kali schnell in Senföl, Glucose und saures Kaliumsulfat:

$$KO.C_{20}H_{18}NS_4O_{19} = C_8H_5NS_2 + C_{12}H_{12}O_{12} + KO.HO.S_2O_6.$$

Ein kleiner Theil des Rhodanallyls zersetzt sich weiter in Cyanallyl und Schwefel.

Der wässerige Auszug des weissen Senfs zerlegt das myronsaure Kali in gleicher Weise wie Myrosin; Bierhefe bringt keine Gährung hervor.

Zink und Salzsäure zersetzen das myronsaure Kali, es bildet sich reichlich Schwefelwasserstoff; Zucker, ein Ammoniaksalz und die Hälfte des Schwefels, diese als Schwefelsäure, bleiben in Lösung.

Quecksilberoxydulnitrat giebt einen gelblichweissen Niederschlag, der beim Erwärmen Senföl entwickelt.

Die Myronsäure enthält daher drei Atomgruppen, $C_8H_5NS_2$, $C_{12}H_{12}O_{12}$ und $2\,HO\,.\,S_2O_6$; die Zersetzung erfolgt nun entweder so, dass alle drei sich von einander trennen, oder dass zwei noch vereinigt bleiben.

Convolvulin.

Rhodeoretin. Jalappin [1]). Der Bestandtheil der knolligen Jalappenwurzel (von *Convolvulus Schiedeanus*), von verschiedenen Chemikern, besonders von Buchner und Herberger, später von Kayser, dann von Mayer untersucht und von ihm als Glucosid erkannt.

Zusammensetzung: $C_{62}H_{50}O_{32}$.

Das Convolvulin ist eine farblose gummiartige, geruch- und geschmacklose Masse, sehr wenig in Wasser, leichter in Essigsäure, nach allen Verhältnissen in Weingeist löslich, nicht löslich in Aether.

Um Convolvulin darzustellen, wird die mit Wasser ausgekochte Jalappenwurzel gepulvert und mit Weingeist ausgezogen, die Lösung wird mit Wasser bis zur anfangenden Trübung versetzt, mit Knochenkohle behandelt und zur Trockne verdampft; das gelbliche Harz wird dann wiederholt mit Aether ausgezogen, der Rückstand in absolutem Weingeist gelöst und wieder mit Aether gefällt. Das feuchte Convolvulin wird bei 100° schon weich, ganz trocken ist es bei 100° spröde und zerreiblich; es schmilzt bei 150° und zersetzt sich erst über dieser Temperatur. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe unter Zersetzung; Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen in Ipomsäure; in weingeistiger Lösung wird es durch Salzsäuregas leicht zersetzt in Convolvulinol und Zucker: $C_{62}H_{50}O_{32} + 11\,HO = C_{26}H_{25}O_7 + 3\,C_{12}H_{12}O_{12}$. Wässerige Alkalien lösen es, wobei es unter Aufnahme von Wasser in Convolvulinsäure übergeht $= C_{62}H_{53}O_{35}$. Man erhält diese Säure am besten

---

[1]) Buchner und Herberger, Buchn. Repert. Bd. 37, S. 203; Sandrock, Archiv d. Pharm. Bd. 64, S. 160. — Kayser, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 81; W. Mayer, ebend. Bd. 83, S. 121; Bd. 92, S. 125; Bd. 95, S. 161.

durch Erhitzen von Convolvulin mit Barytwasser bis zum Sieden, Abscheiden des Baryts durch Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung.

Die Convolvulinsäure (Rhodeoretinsäure, Hydrorhodeoretin) ist eine weisse amorphe bitter schmeckende Masse, sie reagirt sauer, ist hygroskopisch, und löst sich in jedem Verhältnisse in Wasser oder Weingeist, nicht in Aether. Sie schmilzt über 100°, zersetzt sich schon bei 120°; sie giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung von kalter concentrirter Salzsäure, sowie von Emulsin in der Wärme Convolvulinol und Zucker. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich die Convolvulinsäure wie Convolvulin.

Die Säure verbindet sich mit Basen; die Salze sind amorph, leicht in Wasser und meist auch in Weingeist löslich. Sie riechen, in Wasser gelöst, nach Quitten. Das neutrale Kalisalz hat die Zusammensetzung: $KO \cdot C_{62}H_{52}O_{34}$; durch Fällen mit Bleiessig wird ein weisses basisches Salz, $3PbO \cdot C_{62}H_{50}O_{32}$, erhalten.

Convolvulinol.

Rhodeoretinol. Spaltungsproduct des Convolvulins und der Convolvulinsäure. — Zusammensetzung: $C_{26}H_{25}O_7$. Von Kayser und später von Mayer [1]) dargestellt.

Das Convolvulinol krystallisirt in weissen dünnen Nadeln, ist geruchlos, schmeckt kratzend bitter, löst sich schwer in reinem, etwas leichter in zuckerhaltendem Wasser, und leicht in Weingeist. Es wird erhalten durch Mischen einer mässig concentrirten wässerigen Lösung von Convolvulinsäure mit $^1/_2$ Volum rauchender Salzsäure und Stehenlassen, bis das Gemenge zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Er schmilzt bei 39° und erstarrt bei 36° wieder krystallinisch; es verflüchtigt sich beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt; Salpetersäure verwandelt es in Ipomsäure [2]); in Berührung mit wässerigen Alkalien oder Erdalkalien geht es unter Abgabe von 1 At. Wasser in Convolvulinolsäure über, $C_{26}H_{24}O_6$; man erhält diese Säure leicht durch Einwirkung von Barytwasser, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Convolvulinolsäure in farblosen Krystallen ab, die stark sauer sind, sich wenig in Wasser, leichter in Aether, reichlicher in Weingeist lösen; sie fühlen sich fettig an und schmelzen bei 42°; durch concentrirte Schwefelsäure wird sie roth gefärbt, Salpetersäure oxydirt sie zu Ipomsäure und Oxalsäure.

Die Convolvulinolsäure bildet mit Basen neutrale krystallisirbare Salze, $MO \cdot C_{26}H_{23}O_5$; die Salze der Alkalien sind in Wasser und Weingeist leichter, die der Erdalkalien schwieriger löslich. Das Barytsalz,

---

[1]) Literatur s. unter Convolvulin.

[2]) Die Ipomsäure zeigt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften so wenige Abweichungen von der Sebacinsäure (z. B. im Schmelzpunkt erstere 104°, letztere 125° C.), dass man beide Säuren einstweilen wohl als identisch ansehen kann.

$BaO . C_{26}H_{23}O_5 + HO$, bildet farblose Krystallnadeln, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Das Bleisalz, $PbO . C_{26}H_{23}O_5$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten; es ist ein weisser Niederschlag, der sich wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist löst. Das Kupfersalz, $CuO . C_{26}H_{23}O_5 + HO$, wird durch Fällen als blaugrünes bei 110° schmelzendes Pulver erhalten. Das durch Fällen dargestellte Silbersalz bildet weisse Flocken, die sich nicht in Wasser und sehr wenig in Weingeist lösen.

Jalappin.

Pararhodeoretin. Der wirksame Bestandtheil des Harzes aus den sogenannten Jalappenstengeln (von *Convolvulus* oder *Ipomoea orizabensis*) von Johnston und von Kayser, besonders von W. Mayer untersucht, und von ihm als Glucosid erkannt. — Zusammensetzung: $C_{68}H_{56}O_{32}$.

Nach Spirgatis [1]) ist der Hauptbestandtheil des Scammoniumharzes wahrscheinlich identisch mit dem Jalappin.

Das Jalappin ist ein farbloses amorphes Harz, es ist geruch- und geschmacklos; löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether, Chloroform und in Benzol oder Terpentinöl.

Es wird aus den sogenannten Jalappenstengeln in ähnlicher Weise dargestellt wie das Convolvulin (s. S. 116) aus den Jalappenknollen; nur löst man das durch Fällen aus der weingeistigen Lösung mit Wasser erhaltene Harz in Aether, und lässt diesen verdunsten.

Das Jalappin ist bei 100° pulverisirbar, bei 150° schmilzt es, durch stärkeres Erhitzen wird es zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt es in der Kälte, verdünnte Säuren beim Erhitzen, wobei sich Jalappinol und Zucker bilden: $C_{68}H_{56}O_{32} + 11\,HO = C_{32}H_{31}O_7 + 3\,C_{12}H_{12}O_{12}$. Beim Erhitzen mit Salpetersäure zerlegt sich das Jalappin zuerst in der angegebenen Weise, die beiden dabei entstandenen Producte oxydiren sich dann weiter zu Oxalsäure und Ipomsäure. Alkalien verwandeln das Jalappin in Jalappinsäure; schmelzendes Kali bildet die gleiche Säure neben Oxalsäure.

Jalappinol.

Nach Meyer $C_{32}H_{31}O_7$. Es bildet weisse blumenkohlähnliche harte Krystalle, welche sich wenig in kochendem Wasser, leicht in Weingeist oder Aether lösen, und bei 62° schmelzen.

Das Jalappinol wird aus Jalappin oder Jalappinsäure durch Erhitzen mit verdünnter Säure dargestellt.

Bei Einwirkung von wässerigen Alkalien geht das Jalappinol in Jalappinolsäure, $C_{32}H_{30}O_6$, über. Diese Säure krystallisirt in weissen Nadeln,

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 116, S. 289; Chem. Centralbl. 1861. S. 116; Jahresber. ebend. 1860. S. 490.

welche in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich sind; sie macht auf Papier Fettflecke und schmilzt bei 62°; sie zersetzt sich beim stärkern Erhitzen, giebt mit Salpetersäure Ipomsäure und Oxalsäure, und bildet mit Basen krystallisirbare Salze. Die Alkalisalze krystallisiren und sind in Wasser oder Weingeist löslich. Der jalappinolsaure Baryt, $BaO . C_{32} H_{29} O_5$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium als krystallinisches Pulver erhalten, es löst sich auch in der Siedhitze wenig in Wasser, leichter in Weingeist. Aehnlich wie Barytsalz werden das Bleisalz, $PbO . C_{32} H_{29} O_5$, das Kupfersalz, $CuO . C_{32} H_{29} O_5$, und Silbersalz, $AgO \cdot C_{32} H_{29} O_5$, dargestellt.

Jalappinolsaures Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_{32} H_{29} O_5$, bildet sich durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine weingeistige Lösung von Jalappinolsäure oder Scammoniumharz; es wird durch Zusatz von Wasser ausgeschieden und durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Es krystallisirt in flachen Tafeln, und schmilzt bei 32,5° C.

Jalappinsäure.

Das Product der Einwirkung von wässerigen Alkalien auf Jalappin oder Scammonin, hat die Zusammensetzung: $C_{68} H_{59} O_{35}$; es wird leicht erhalten beim Erhitzen von Jalappin mit Barytwasser, bis die Lösung von Säuren nicht mehr gefällt wird. Es ist eine durchscheinende gelbliche spröde Masse, welche süsslich kratzend schmeckt und sauer reagirt, sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether. Die Jalappinsäure wird beim Erhitzen zersetzt; sie giebt bei Einwirkung von Salzsäure Jalappinol und Zucker; beim Erhitzen mit Kalihydrat Jalappinolsäure und Oxalsäure. Die Jalappinsäure giebt mit Basen Salze; die neutralen Salze sind, wie es scheint, $3 RO . C_{68} H_{56} O_{32}$, sie sind amorph, und meistens in Wasser löslich, sie werden durch Kohlensäure nicht zersetzt. Das neutrale Barytsalz, $3 BaO . C_{68} H_{56} O_{32}$, ist in Wasser und Weingeist löslich; das saure Salz, $BaO . C_{68} H_{58} O_{34}$, gleicht demselben. Das Bleisalz, $3 PbO . O_{68} H_{56} O_{32}$, wird durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Bleiessig erhalten.

Digitalin.

Der wirksame Bestandtheil von *Digitalis purpurea*, der in den Blättern und noch reichlicher im Samen der Pflanze enthalten sein soll[1]). Als Digi-

---

[1]) Homolle, Berzelius' Jahresb. Bd. 26, S. 720. — Homolle u. Queveune; Buchn. Repert. [3] Bd. 9, S. 1. — Walz, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. 12, S. 83, Bd. 14, S. 20; Bd. 21, S. 29; Bd. 24, S. 86. — Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 8, S. 322; Bd. 9, S. 302; Bd. 10, S. 319. — Jahresbericht 1847, S. 646; 1851, S. 567; 1852, S. 679; 1853, S. 568; 1857, S. 520; 1858, S. 528. — Delffs, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 9, S. 26; Jahresbericht 1857, S. 528. — Kossmann, Chem. Centralbl. 1861, S. 107. — Graudeau, Jahresbericht 1864, S. 730; Chem. Centralbl. 1865, S. 31.

talin sind sehr verschiedenartige Substanzen bezeichnet, meistens wohl Gemenge. Das Digitalin von Homolle und Quevenne soll drei Bestandtheile, Digitalin, Digitaliine und Digitalose enthalten; Aetherweingeist von 0,78 specif. Gewicht löst die beiden letzteren Körper und lässt Digitalin zurück. Walz bezeichnet den früher von ihm Digitalin genannten Stoff später als Digitaletin und den früher als Digitasolin bezeichneten später als Digitalin. Ob das Digitalin schon wirklich rein dargestellt ist, kann auch noch bezweifelt werden, daher eine kurze Angabe des Verhaltens genügen wird. — Die Zusammensetzung ist nach Delffs $C_{44}H_{38}O_{18}$, nach Walz $C_{56}H_{48}O_{28}$; nach Kossmann $C_{54}H_{45}O_{30}$.

Das Digitalin wird aus dem wässerigen oder weingeistigen Extract der Pflanze dargestellt, indem man die fremden Substanzen zuerst mit Bleiessig ausfällt, das Filtrat durch schwefelsaures oder kohlensaures Alkali von überschüssigem Blei befreit und dann das Digitalin mit Gerbsäure fällt; der Niederschlag wird nach dem Zusammenreiben mit Bleioxyd mit Weingeist ausgekocht, die Lösung verdampft und der Rückstand nach dem Trocknen mit Aether behandelt. Um dieses Digitalin, wie es im Handel vorkommt, zu reinigen, soll es nach Delffs mit kaltem 70grädigem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand in heissem 85grädigem Alkohol gelöst werden, beim Erkalten des Filtrats soll sich reines Digitalin ausscheiden. Nach Walz soll das käufliche Digitalin mit Aether ausgewaschen werden, um Digitalacrin zu lösen, der Rückstand wird getrocknet und in Wasser gelöst mit Thierkohle gereinigt, oder mit Gerbsäure gefällt und dann durch Digestion mit Bleioxydhydrat zersetzt.

Das Digitalin von Walz (früher Digitasolin) ist eine gelbliche amorphe Masse von stark bitterem Geschmack, in 125 Thln. kaltem oder 42 Thln. kochendem Wasser, sowie in 2,5 Thln. warmem oder etwa 2 Thln. kochendem Alkohol löslich, in Aether selbst beim Sieden fast unlöslich. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und fällt bei Zusatz von Wasser wieder nieder; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren bildet sich neben Zucker Paradigitaletin ($C_{14}H_{34}O_{14}$) und Digitaliretin ($C_{32}H_{26}O_6$), welches letztere zum Theil aus dem zuerst entstandenen Digitaletin ($C_{44}H_{38}O_{18}$) oder dem Paradigitaletin neben Zucker entstanden ist.

Das Digitalin von Homolle ist ein weisses selten schuppig-krystallinisches Pulver, welches im festen Zustande wegen langsamer Lösung wenig bitter, in Wasser gelöst intensiv bitter schmeckt. Es löst sich in etwa 2000 Thln. kaltem oder 1000 Thln. kochendem Wasser, ist leicht in Weingeist und in Branntwein löslich, aber wenig in Aether.

Nach Kossmann bildet dieses Digitalin ($C_{54}H_{45}O_{30}$) beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers Digitaliretin ($C_{30}H_{25}O_{10}$) und Zucker. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien geht das Digitalin nach Kossmann in Digitalinsäure, $C_{54}H_{48}O_{33}$, über, welches aus der alkalischen Lösung durch Säuren in weissen Flocken gefällt wird.

Das Digitalin wirkt selbst in kleinen Dosen als heftiges Gift; nach Fagge und Stevenson gehört es zu den wenigen Giften, welche auch

bei Fröschen zuerst unregelmässigen Schlag und dann Stillstand des Herzens bewirken. Zur Auffindung von Digitalin bei Vergiftungen hat man die Dialyse vorgeschlagen, das Digitalin geht leicht durch die Membran hindurch; nach Grandeau ist es dadurch charakterisirt, dass es mit Schwefelsäure zuerst braun und dann roth, und auf Zusatz von Wasser grün wird; das mit Schwefelsäure befeuchtete Digitalin färbt sich im Bromdampf dunkel bis gelblichviolett.

Solanin.

Ein in verschiedenen Solanumarten enthaltenes Glucosid, von Desfosses[1]) zuerst in den Beeren von *Solanum nigrum* aufgefunden, dann von Anderen in anderen Solanumarten, namentlich im Kraut und den Knollen der Kartoffeln, sowie in den Keimen, welche sie in den Kellern treiben[2]); reichlicher soll es in Blüthen, Beeren und Stengeln von *Solanum dulcamara* vorkommen.

Der Solanin ward früher zu den Alkaloiden gezählt, O. Gmelin erkannte es als Glucosid, und hielt es für stickstofffrei; Zwenger und Kind haben das Solanin am genauesten untersucht. — Zusammensetzung: Blanchet gab die Formel $C_{84}H_{68}NO_{28}$, Moitissier $C_{42}H_{35}NO_{14}$, Gmelin nahm es stickstofffrei $= C_{88}H_{72}O_{30}$; nach Zwenger und Kind's Untersuchungen $= C_{86}H_{71}NO_{32}$. Auch die Eigenschaften des Solanins werden zum Theil sehr verschieden angegeben; es fragt sich, ob das Solanin aus den verschiedenen Solanumarten wirklich identisch ist; Otto, Gmelin und Zwenger und Kind haben das Solanin der Kartoffelkeime untersucht.

Das Solanin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weissen perlmutterglänzenden plattgedrückten luftbeständigen Säulen, es ist geruchlos, schmeckt widrig bitter und bewirkt anhaltendes Kratzen im Schlunde, es löst sich wenig in kaltem oder kochendem Wasser, die Lösung schäumt beim Schütteln; es löst sich in 500 kaltem und 125 Thln. siedendem Alkohol von 0,839 specif. Gewicht, in Aether und fetten Oelen ist es kaum löslich. Das unreine Solanin löst sich leichter als reines.

Der Solanin lässt sich aus den Beeren von *Solanum nigrum* oder *S. verbascifolium* durch Ausziehen mit Weingeist oder mit angesäuertem Wasser und Fällen mit Kalk, Magnesia oder Ammoniak erhalten. Aus

---

[1]) Desfosses, Journ. de pharm. (1820) Bd. 6, S. 374: Bd. 7, S. 414. — Payen u. Chevallier, Journ. de chim. méd. (1825) Bd. 1, S. 517. — Henry, Journ. de pharm. (1832) Bd. 18, S. 661; Bd. 20, S. 54. — Otto, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 7, S. 150; Bd. 26, S. 232. — Moitissier, Ebend. Bd. 101, S. 368; Compt. rend. Bd. 43, S. 978. — O. Gmelin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 110, S. 167. — Zwenger, Ebendas. Bd. 109, S. 244. — Zwenger u. Kind, Ebendas. Bd. 118, S. 129; Bd. 123, S. 341; Jahresbericht 1861, S. 535, 1862, S. 382. — Kromeyer, Ebendas. 1863, S. 450. — Kletzinsky, Ebend. 1865, S. 453.

[2]) Nach Wolf enthalten Knolle und Kraut in 1000 Thln. 0,15; nach Hauf die Kartoffelschalen im Mai 0,36, im Juli 0,48; die geschälten Kartoffeln im Mai 0,24, im Juni 0,32 Solanin.

den Keimen der Kartoffeln erhält man Solanin in ähnlicher Weise durch Digeriren mit angesäuertem Wasser oder durch Auspressen der zerquetschten Keime und Fällen mit Kalk oder Ammoniak. Durch blosses Auspressen soll reineres Solanin erhalten werden, als durch Digeriren mit angesäuertem Wasser, wenn man nicht Essigsäure nimmt, weil andere stärkere Säuren leicht theilweise Zersetzung bewirken und das Product dann Solanidin beigemengt enthält. Auch aus den zerriebenen und ausgepressten Kartoffeln erhält man nach dem Coaguliren des Eiweisses und Ausfällen mit Kalkmilch unreines Solanin. Das durch Fällen erhaltene unreine Solanin wird nach dem Abwaschen und Trocknen mit starkem Alkohol ausgekocht, worauf beim Erkalten Krystalle sich ausscheiden. Unreines Solanin scheidet sich aus der alkoholischen Lösung zuweilen gallertartig ab und bildet nach dem Trocknen eine hornartige Masse. Durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Ammoniak, Auskochen des Niederschlags mit Alkohol und Krystallisiren wird dann reines Solanin erhalten.

Das Solanin schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei höher Temperatur; Salpetersäure färbt es gelb, mit concentrirter Schwefelsäure wird es zuerst gelb, zuletzt braun; beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Zucker und Solanidin ($C_{86}H_{70}NO_{32} + 6\,HO = 3\,C_{12}H_{12}O_{12} + C_{50}H_{40}NO_2$, die Formel verlangt 63 Proc. Zucker, O. Gmelin erhielt 65 Proc.). In reiner concentrirter Salzsäure gelöst färbt Solanin sich zuerst röthlich, dann violett, wobei sich die Salze zweier in Alkohol schwerlöslicher Basen abscheiden; die eine in Aether lösliche ist noch nicht rein dargestellt, sie ist vielleicht unreines Solanidin; die in Aether unlösliche Base ist Solanicin (s. unten). Mit Jod färbt Solanin sich braun. Mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt soll Solanin Aethylsolanin bilden, und mit Jodamyl erhitzt Amylsolanin; bei Einwirkung von Jodamyl auf Aethylsolanin soll Aethyl-Amylsolanin entstehen. Diese Verbindungen sollen dem reinen Solanin sehr ähnlich sein, sie geben mit den Säuren lösliche giftige Salze (Moitissier). Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Solanin soll Nicotin und Buttersäure entstehen, beim Gähren in Berührung mit Zucker, Käse und Kreide ebenfalls Nicotin (Kletzinsky). Gold- und Silbersalze werden durch Solanin reducirt, die alkalische Kupferlösung nicht. Kalilauge zersetzt Solanin beim Kochen nicht. Das Solanin bildet mit Säuren Salze, die meistens nicht krystallisirbar, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind; Alkalien fällen aus den Lösungen das Solanin als gelatinöse Masse.

Chlorwasserstoff-Solanin, $C_{86}H_{71}NO_{32}.HCl$, wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether als gelatinöser gummiartig eintrocknender Niederschlag gefällt. Das in ähnlicher Weise dargestellte Platindoppelsalz, $C_{86}H_{71}NO_{32} . HCl + PtCl_2$, ist in heissem Wasser, leichter in Weingeist löslich, nach dem Trocknen eine spröde hygroskopische amorphe Masse.

Saures schwefelsaures Solanin, $C_{86}H_{71}NO_{32} . 2\,HO . S_2O_6$, wird wie das salzsaure Salz dargestellt und gleicht diesen. Durch Behandeln

mit Solanin giebt es neutrales Salz $C_{86}H_{71}NO_{32}$. HO . SO_3 als eine nach dem Trocknen gummiartige Masse.

Oxalsaures Solanin, $2(C_{86}H_{71}NO_{32}.HO)C_4O_6 + 14$ HO, bildet beim Abdampfen krystallinische Krusten, die sich in Wasser lösen, beim Kochen damit aber Solanin abscheiden.

Phosphorsaures Solanin soll durch Fällen als krystallinisches Pulver erhalten werden.

Das Solanin ist sehr giftig; 2 bis 3 Gran tödten ein Kaninchen in einigen Stunden, nachdem sich zuerst Lähmung der hinteren Extremitäten zeigte; ähnliche Erscheinungen sollen bei Rindvieh eintreten, welche Kartoffelkeime gefressen hatten. Nach Helwig sublimirt das Solanin bei mikroskopischen Untersuchungen in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln.

Solanidin.

Das basische Spaltungsproduct des Solanins, von Zwenger und Kind[1]) entdeckt. — Zusammensetzung: $C_{50}H_{41}NO_2$. Das Solanidin bildet feine seideglänzende Krystallnadeln, die sich kaum in kochendem Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether lösen. Zu seiner Darstellung wird Solanin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht; die beim Erkalten sich abscheidende Salzmasse wird in Branntwein gelöst und mit kohlensaurem Baryt digerirt, worauf der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht wird; beim Erkalten krystallisirt das Solanidin. Oder man kocht das Solanin mit Salzsäure, löst in Weingeist, fällt mit Ammoniak und krystallisirt die Base aus Alkohol um.

Das Solanidin schmilzt beim raschen Erhitzen über 200°, und sublimirt dann fast vollständig ohne Zersetzung; langsam erhitzt zersetzt es sich schon vor dem Schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth, es bilden sich hier zwei neue durch Wasser ausfällbare Basen; dieselben bilden sich auch bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure. Alkalien zersetzen Salanidin nicht; Gold- und Silberlösung sowie die alkalische Kupferlösung werden nicht reducirt.

Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Jodwasser mit rothbrauner Farbe gelöst (Unterschied von Solanin).

Solanidin reagirt etwas stärker alkalisch als Solanin; es bildet krystallisirbare, in Wasser und wässerigen Säuren schwer lösliche Salze.

Chlorwasserstoff-Solanidin, $C_{50}H_{41}NO_2$. HCl. Die Krystalle sind wenig in Wasser, in wässeriger Salzsäure und in Aether, leicht in Alkohol löslich; sie schmelzen bei hoher Temperatur und sublimiren schon unter dem Schmelzpunkte.

Das Platindoppelsalz, $C_{50}H_{41}NO_2$. HCl + $PtCl_2$, scheidet sich aus der heissen weingeistigen Lösung auf Zusatz von etwas Wasser als gelbliches

[1]) Literatur s. unter Solanin.

Pulver ab. Das salpetersaure Salz krystallisirt in Nadeln, ähnlich das schwefelsaure Salz, welches in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist.

Solanicin.

Bildet sich bei Einwirkung kalter concentrirter Salzsäure oder Schwefelsaure auf Solanin [1]). Wird der bei dieser Einwirkung entstehende rothbraune Niederschlag mit Weingeist und Ammoniak versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, der mit Weingeist und dann mit Aether behandelt, Salanicin zurücklässt, von der Zusammensetzung: $C_{50}H_{39}NO$ nach Zwenger, vielleicht $C_{100}H_{78}N_2O_2$; das Solanicin ist amorph, hellgelb; beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in feinen Nadeln; es löst sich schwierig in Wasser und Weingeist und besonders in Aether (in 2000 Thln.); es schmilzt über 250°, färbt sich mit concentrirter Säure roth. Es bildet gelbgefärbte, amorphe Salze, die fast neutral reagiren, in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe sich lösen; das salzsaure Salz ist $C_{100}H_{78}N_2O_2 . 2\,HCl$, das Platindoppelsalz $C_{100}H_{78}N_2O_2 . 2\,(HCl + PtCl_2)$.

Saponin.

Struthiin [2]). Dieses von Schrader aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* dargestellte Glucosid kommt auch in der levantischen Seifenwurzel von *Gypsophila struthium* und in der Rinde von *Quillaja saponaria* vor; es ist vielleicht identisch mit dem Senegin (aus der Wurzel von *Polygala Senega*), dem Githagin (*Agrostemma Githago*) und ähnlichen Körpern, als *Lychnis flos cuculi*, *L. calcedonica*, *Anagallis arvensis* und verschiedenen anderen Pflanzen. Wie weit diese Substanzen mit Saponin identisch oder ihm nur ähnlich sind, lässt sich nicht angeben, da die meisten Körper noch nicht im reinen Zustande dargestellt wurden. Fremy [3]) gab an, dass in den Früchten der Rosskastanie Saponin sei; nach Rochleder ist der dem Saponin ähnliche Körper das Aphrodaescin (S. 105).

Zusammensetzung nach Rochleder früher $C_{24}H_{20}O_{14}$, nach der neuesten Untersuchung $C_{128}H_{106}O_{72}$; nach Bolley $C_{36}H_{28}O_{24}$, nach Overbeck $C_{42}H_{38}O_{20}$.

Das Saponin ist ein weisser amorpher geruchloser Körper, der anfangs süsslich, hinterher anhaltend scharf und kratzend schmeckt, es er-

---

[1]) Zwenger u. Kind, Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 341; Jahresbericht 1862, S. 382.

[2]) Bussy, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 51, S. 390. Quevenne, Journ. de Pharm. Bd. 22, S. 460; Bd. 23, S. 270. Rochleder, Schwarz und v. Payr, Wiener Akadem. Berichte Bd. 11, S. 335; Bd. 45, S. 7; Journ. für prakt. Chem. Bd. 60, S. 291; Jahresber. 1853. S. 554; 1862. S. 486. Bolley, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 211; Bd. 91, S. 117. Overbeck, Archiv der Pharm. [2] Bd. 77, S. 134. — [3]) Annal. de chim. et phys. [2] Bd. 58, S. 101; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 15 S 187.

regt Niesen, löst sich leicht in Wasser, die Lösung schäumt, selbst wenn verdünnt, beim Schütteln wie Seifenwasser; in kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem leichter löslich; starker Alkohol löst es weniger als wässeriger, in Aether ist es unlöslich.

Aus der Wurzel von *Gypsophila struthium* wird Saponin durch Auskochen mit 40grädigem Alkohol gewonnen, beim Erkalten scheidet es sich ab; durch Auswaschen mit ätherhaltendem Alkohol wird es rein erhalten. Um es vollständig zu reinigen, soll die gesättigte wässerige Lösung mit Barytwasser versetzt werden; der Niederschlag von Saponinbaryt wird in Wasser gelöst, mit Kohlensäure zersetzt und dann das Saponin mit Aetherweingeist gefällt.

Das Saponin bildet mit Salpetersäure gekocht hauptsächlich Schleimsäure neben etwas Oxalsäure. Mit verdünnter Säure gekocht zerlegt es sich in Zucker und ein zweites Spaltungsproduct, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung ganz verschieden angegeben sind und welches auch mit verschiedenen Namen bezeichnet ist: Sapogenin, Saporetin, Aesculinsäure, Chinovasäure oder Chinovin:

$$\underbrace{2\,C_{36}H_{24}O_{20}}_{\text{Saponin}} + 18\,HO = \underbrace{C_{24}H_{18}O_{10}}_{\text{Sapogenin}} + 4\,C_{12}H_{12}O_{12} \text{ (Bolley)}$$

$$\underbrace{C_{42}H_{38}O_{30}}_{\text{Saponin}} = \underbrace{C_{18}H_{14}O_{6}}_{\text{Saporetin}} + 2\,C_{12}H_{12}O_{12} \text{ (Overbeck)}$$

$$\underbrace{C_{24}H_{20}O_{14}}_{\text{Saponin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{10}O_{4}}_{\text{Chinovasäure}} + C_{12}H_{12}O_{12} \text{ (Rochleder und Schwarz)}$$

Rochleder findet, dass die vollständige Spaltung ein sehr lange fortgesetztes Kochen erfordert, und dann entsteht:

$$\underbrace{C_{128}H_{106}O_{72}}_{\text{Saponin}} + 8\,HO = \underbrace{C_{56}H_{42}O_{8}}_{\text{Sapogenin}} + 6\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Bei kürzere Zeit dauerndem Kochen scheiden sich nur 4 oder 5 At. Zucker ab, es bleiben dann Verbindungen von Sapogenin und Zucker als gelatinöse Körper, $C_{80}H_{62}O_{28}$ oder $C_{68}H_{52}O_{18}$, zurück, während das reine Sapogenin krystallisirbar ist. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in siedendem Weingeist und in weingeistiger, nicht in wässeriger Kalilauge.

Die Lösung von 1 Thl. Saponin in 4 Thln. Wasser wird durch Barytwasser gefällt, der Niederschlag löst sich in reinem Wasser, nicht in Barytwasser; das gelöste Saponin wird von Bleizucker wie von Bleiessig gefällt.

Coniferin[1]).

Ein Glucosid, welches in dem Cambialsafte vieler Coniferen vorkommt, in *Pinus Strobus*, *Pinus Cembra*, *Abies excelsa*, *Abies pectinata*, *Larix europaea* u. a. Von Kubel[2]) dargestellt und untersucht. — Zusammen-

[1]) A. Crum-Brown, Zeitschr. für Chem. 1865, S. 442; Jahresber. 1865. S. 340. — [2]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 97, S. 243.

setzung: $C_{48}H_{32}O_{24} + 6HO$. Das Coniferin bildet feine weisse seidenglänzende Nadeln von schwach bitterem Geschmack; es löst sich in etwa 200 Thln. kaltem, leicht in kochendem Wasser, aber wenig in Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Die Lösung polarisirt links.

Wird von den zur Zeit der Holzbildung geschälten Nadelhölzern das zurückgebliebene Cambium abgeschabt und die abgeschabte Masse ausgepresst, die Flüssigkeit aufgekocht und nach dem Filtriren auf $^1/_5$ Volum eingedampft, so krystallisirt beim Stehen das Coniferin; durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Zusatz von Thierkohle wird es rein erhalten.

Das krystallisirte Coniferin verwittert an trockner Luft; bei 100° getrocknet ist es wasserfrei; es schmilzt dann bei 185° und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, welche bei höherer Temperatur verkohlt.

Das Coniferin färbt concentrirte Schwefelsäure dunkelviolett, bei Zusatz von wenig Wasser erscheint die Flüssigkeit indigblau und es entsteht ein so gefärbter Niederschlag. Concentrirte Salzsäure löst Coniferin in der Kälte ohne Färbung; beim Erwärmen zeigt sich sogleich der blaue Niederschlag. Der gleiche harzartige Körper bildet sich beim Erhitzen des Coniferins mit verdünnten Säuren; zugleich entsteht Glucose. Die Zusammensetzung des bläulichen Körpers ist nicht ermittelt.

Apiin.

Ein noch unvollständig untersuchter Körper in dem Petersilienkraut (*Apium graveolens*), in geringer Menge auch im Sellerie enthalten. Von Braconnot[1]) dargestellt, von v. Planta und Wallace[2]) untersucht; nach ihnen ist die Zusammensetzung $C_{48}H_{28}O_{26}$, lufttrocken $C_{48}H_{28}O_{26} + 2HO$. Es ist ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, das sich wenig in kaltem, viel leichter in kochendem Wasser löst, sich beim Erkalten aber als Gallerte abscheidet; ähnlich verhält es sich gegen Weingeist, bei 100° verliert es 2 At. Wasser.

Aus der wässerigen Abkochung des vor der Blüthe gesammelten Petersilienkrautes scheidet sich beim Erkalten unreines Apiin als grüne Gallerte ab; diese wird nach dem Abwaschen mit Wasser mit Weingeist ausgekocht; die aus dem Filtrat sich wieder abscheidende Gallerte wird abfiltrirt und durch Behandlung mit Aether von Chlorophyll befreit.

Das Apiin schmilzt bei 180° und zersetzt sich leicht bei höherer Temperatur; nach längerem Kochen scheidet es sich beim Erkalten nicht mehr als Gallerte, sondern als ein flockiger Körper, $C_{24}H_{16}O_{15}$, ab. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbliche Flocken, $C_{24}H_{12}O_{11}$, ab. Beim längeren Kochen mit verdünnter Säure bildet sich neben einer zuckerartigen Substanz ein flockiger Körper, $C_{24}H_{10}O_9$. Durch Eisenoxydulsulfat wird Apiin selbst in verdünnter Lösung roth gefärbt.

---

[1]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 9, S. 250. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 74, S. 262.

Glycyrrhizin.

Süssholzzucker, Glycion[1]). Findet sich in dem Süssholz, der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *Glycyrrhiza echinata*, und nach Henry und Payen auch in der Monesiarinde. Von Pfaff dargestellt, von Berzelius reiner erhalten und untersucht, zuletzt von Gorup-Besanez untersucht. — Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{48}H_{36}O_{18}$.

Das Glycyrrhizin ist als amorphes gelblichweisses Pulver erhalten, es schmeckt bitterlich süss, polarisirt nicht, löst sich wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser, wie auch in Weingeist und in warmem Aether; aus der heissen wässerigen Lösung scheidet es sich nach Gorup-Besanez zum kleinen Theil in Harztröpfchen ab, nach Lade als Gallerte.

Um den Süssholzzucker darzustellen, wird die russische Süssholzwurzel mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit nach dem Filtriren etwas eingedampft und dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt; der zähe braune Niederschlag wird mit Wasser abgewaschen, um alle freie Schwefelsäure zu entfernen, der Rückstand wird in 82procentigem Weingeist gelöst und diese Lösung mit Aether versetzt, wodurch sich ein braunes Harz abscheidet; das beim Verdampfen des Filtrats bleibende unreine Glycyrrhizin wird durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Zusatz von Aether gereinigt. — Das Glycyrrhizin kann aus der Abkochung der Wurzel auch durch Bleiessig gefällt werden, der Niederschlag wird dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Der so erhaltene Zucker muss endlich durch Behandeln mit Weingeist und Aether gereinigt werden.

Das Glycyrrhizin schmilzt bei etwa 200° unter Zersetzung; es lässt sich leicht entzünden; Chromsäure und Bleihyperoxyd zersetzen es leicht, Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Oxalsäure und eine Nitrosäure, vielleicht Styphninsäure; concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe, verdünnte Säuren geben beim Kochen Glycyrrhetin, $C_{36}H_{26}O_8$, und Zucker; Emulsin zerlegt es nicht. Es reducirt die alkalische Kupferlösung auch bei 100° nicht.

Das Glycyrrhizin wird aus seiner wässerigen Lösung durch Säuren gefällt, die Niederschläge lösen sich wenig in reinem, schwieriger noch in Säure haltendem Wasser; der mit Schwefelsäure erhaltene Niederschlag enthält nach Vogel 7,34 Proc. (1 Aeq.) Schwefelsäure, nach Lade ist er säurefrei.

Glycyrrhizin löst sich in alkalischem Wasser leichter als in reinem Wasser; die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien zerlegt es unter Entwickelung von Kohlensäure; die wässerige Lösung des Glycyrrhizins wird durch die Salze von Blei, Eisen und Kupfer gefällt.

---

[1]) Berzelius, Lehrb. 3. Aufl. Bd. 6, S. 442. Baker: Buchn. Repert. Bd. 88, S. 176. Vogel, Journ. für prakt. Chem. Bd. 28, S. 1. Lade, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 59, S. 224. Gorup-Besanez, Ebend. Bd. 118, S. 236; Jahresber. 1861, S. 757.

Mit Kalk bildet es eine in Wasser lösliche Verbindung. In weingeistiger Lösung mit Chlorcalcium versetzt, scheidet sich eine blassgelbe Verbindung, $3\,CaO\,.\,2\,C_{48}H_{38}O_{20}$, ab.

In wässeriger Lösung wird Glycyrrhizin durch Bleizucker auf Zusatz von Ammoniak sowie durch Bleiessig gefällt; der Niederschlag $6\,PbO\,.\,C_{48}H_{36}O_{18}$ ist ein gelbliches in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver.

Aus weingeistiger Lösung mit Bleizucker gefällt, bildet sich eine gelbe amorphe Verbindung, $3\,PbO\,.\,C_{48}H_{36}O_{18}$.

Crocin.

Polychroit. Der gelbe Farbstoff des Safrans und der damit identische Farbstoff der chinesischen Gelbschoten, der Früchte von *Gardinia grandiflora*. — Zusammensetzung: $C_{58}H_{12}O_{30}$ nach Rochleder, $C_{20}H_{13}O_{11}$ nach Quadrat[1]). Das Crocin ist ein rothes geruchloses Pulver, welches sich in Wasser und in Weingeist, sehr wenig aber in Aether löst.

Der Crocin wird aus der wässerigen oder weingeistigen Abkochung von Crocus oder von Gelbschoten durch Bleiessig gefällt, der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das beim Schwefelblei zurückbleibende Crocin nach dem Abwaschen mit Wasser durch kochenden Weingeist gelöst.

Das Crocin zersetzt sich schon bei 120°; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Crocetin und Zucker ($C_{58}H_{42}O_{30} + 5\,HO = C_{34}H_{23}O_{11}$ und $C_{24}H_{24}O_{24}$). Der Crocin verbindet sich mit Basen, und löst sich leicht in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe.

Das Crocetin, $C_{34}H_{23}O_{11}$, ist ein rothes Pulver, leicht in Weingeist oder Aether, wenig in Wasser löslich.

Gentianin.

Enzianbitter. Glucosid aus der Enzianwurzel. Von Kromayer[2]) dargestellt. — Zusammensetzung: $C_{40}H_{30}O_{24} + 2\,HO$ (?).

Das Gentianin krystallisirt in farblosen Nadeln, schmeckt stark bitter, es löst sich leicht in Wasser und in wässerigem Weingeist, weniger in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die Krystalle verwittern an der Luft und verlieren bei 100° alles Krystallwasser. Das Gentianin wird nur aus den frischen Wurzeln durch Ausziehen mit 70procentigem Weingeist dargestellt, indem man die Auszüge abdampft und das Extract in Wasser vertheilt mit Knochenkohle behandelt, welche das Gentianin aufnimmt; die Kohle wird dann mit 80procentigem Alkohol ausgekocht. Der durch Abdampfen erhaltene Rückstand wird mit Bleioxyd und Wasser

---

[1]) Quadrat, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 56, S. 68; Jahresber. 1851, S. 532. v. Orth, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 64, S. 10; Jahresber. 1854, S. 663; Rochleder u. L. Mayer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 74, S. 1; Jahresber. 1850, S. 475. — [2]) Archiv d. Pharm. [2] Bd. 110, S. 27.

erwärmt und darauf das heisse Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt; beim Verdampfen der Flüssigkeit und Schütteln mit Aether krystallisirt dann Gentianin. Es zersetzt sich beim Erhitzen für sich, sowie durch Einwirkung von Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure; beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich Zucker und Gentiagenin, $C_{28}H_{16}O_{10}$ (?). Dieses ist ein amorphes gelbbraunes bitter schmeckendes Pulver; es löst sich wenig in kaltem Wasser, beim Erhitzen damit klebt es harzartig zusammen; es löst sich leicht in Weingeist und Aetherweingeist.

Gratiolin. Bitterstoff von *Gratiola officinalis*[1]), $C_{40}H_{34}O_{14}$; es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, die hintennach stark bitter schmecken; sie lösen sich in 893 Thln. kaltem und 476 Thln. siedendem Wasser, leicht in Weingeist, wenig in Aether. Beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich neben Zucker amorphes harzartiges Gratiolaretin, $C_{34}H_{28}O_6$, und in weissen Schuppen krystallisirendes Gratioletin, $C_{34}H_{28}O_{10}$.

Gratiosolin. Ein zweiter Bitterstoff[2]) aus *Gratiola officinalis*, $C_{46}H_{42}O_{25}$; ist eine amorphe röthlich gelbe Masse, welche sich reichlich schon in kaltem Wasser, leichter in Weingeist löst, von eigenthümlichem Geruch und ekelhaft bitterem Geschmack; beim Erwärmen mit verdünnter Säure bildet sich zuerst neben Zucker goldgelbes bitteres Gratiosoletin ($C_{40}H_{34}O_{17}$); bei weiterer Einwirkung der Säure zerlegt sich das letztere weiter in Zucker und Gratiosoleretin ($C_{34}H_{26}O_9$), welches beim Eintrocknen als ein dunkelgelbes Pulver zurückbleibt. Neben diesem soll sich noch eine andere amorphe Masse des Hydrogratiosoleritin bilden.

Globularin. Ein Bitterstoff von Walz aus den Blättern von *Globularia Alypum*[3]) dargestellt, $C_{60}H_{44}O_{28}$; ein weisses bitterschmeckendes Pulver, welches sich in Wasser oder Weingeist löst; beim Erhitzen mit verdünnter Säure bildet sich neben Zucker Globularetin ($C_{24}H_{14}O_6$), und Paraglobularetin ($C_{24}H_{16}O_8$), beide harzartige in Weingeist lösliche, in Wasser unlösliche Substanzen.

Convallarin ist nach Walz[4]) ein in der *Convallaria majalis* und *C. multiflora* enthaltendes Glucosid; nach seiner Angabe ist die Zusammensetzung $C_{34}H_{31}O_{11}$, es ist krystallisirbar und wenig in Wasser löslich; durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Convallaretin, $C_{28}H_{26}O_6$, zersetzt.

Convallamarin nennt Walz[5]) einen in der *Convallaria majalis* enthaltenen bitter schmeckenden Körper, nach ihm $C_{46}H_{44}O_{24}$, der beim Kochen mit verdünnter Säure Convallarametin ($C_{40}H_{36}O_{16}$) und Zucker geben soll.

Ononin. Ein Glucosid in den Wurzeln von *Ononis spinosa*[6]), $C_{62}H_{34}O_{27}$; es krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich wenig selbst in

---

[1]) Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 10, S. 65. — [2]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 10, S. 69. — [3]) Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 7, S. 1; Bd. 13, S. 281. — [4]) Neues Jahrbuch der Pharm. Bd. 5, S. 1; Bd. 10, S. 145. — [5]) Literatur s. bei Convallarin. — [6]) Reinsch, Buchn. Repert. Bd. 76, S. 12; Bd. 78, S. 18; Hlasiwetz, Journ. für prakt. Chem. Bd. 65, S. 419; Jahresber. 1855, S. 713.

kochendem Wasser, etwas leichter in Weingeist lösen. Das Ononin schmilzt bei 255° unter Zersetzung, es giebt beim Kochen mit Barytwasser Ameisensäure und Onospin, $C_{60}H_{34}O_{25}$, eine durch Säuren abscheidbare krystallinische Substanz, welche sich in Weingeist und in wässrigen Alkalien löst, und durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Zucker und Ononetin ($C_{60}H_{34}O_{25} = C_{48}H_{22}O_{13}$ [Ononetin] $+ C_{12}H_{12}O_{12}$) zerfällt. Das Ononetin bildet prismatische Krystalle, die sich leicht in Alkohol und in wässerigen Alkalien lösen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure giebt Ononin neben Zucker einen weissen krystallinischen Körper Formonetin, ($C_{62}H_{34}O_{27}$ $= C_{50}H_{20}O_{13} + C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$), welcher beim Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Ononetin zerfällt.

Datiscin[1]). Ein in Kraut und Wurzeln von *Datisca cannabina* vorkommendes Glucosid von der Zusammensetzung: $C_{42}H_{22}O_{24}$. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung der Pflanze, nach Abscheidung des Harzes durch Wasser, beim Eindampfen in farblosen seideglänzenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, fast in jeder Menge in heissem Weingeist lösen, sie sind in Aether wenig löslich; beim Kochen mit verdünnten Säuren geben sie Zucker und Datiscetin, $C_{30}H_{10}O_{12}$; es krystallisirt in Nadeln, löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, sehr reichlich in Aether.

Ericolin[2]). Ein hauptsächlich im Kraut von *Sedum palustre*, und in geringerer Menge in dem von *Erica vulgaris*, *E. herbacea* u. a. Pflanzen vorkommendes Glucosid. — Zusammensetzung: $C_{68}H_{56}O_{42}$. Es ist bis jetzt nur als ein braungelbes klebendes Pulver erhalten aus der mit Bleiessig ausgefällten Abkochung der genannten Pflanzen; es giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker ein blaugrünes flüchtiges Oel, das Ericinol, $C_{20}H_{16}O_2$, welches Oel auch beim Destilliren des Krauts von *Sedum palustre* mit Wasser erhalten werden soll.

Scoparin. Bitterstoff von *Spartium scoparium*[3]), $C_{42}H_{22}O_{20}$; eine amorphe geruchlose Masse, krystallisirt schwierig aus Weingeist, löst sich in Wasser und Weingeist wenig in der Kälte, leichter in der Hitze, es giebt beim Erhitzen mit starker Kalilauge Phloroglucin ($C_{12}H_6O_6$) und Protocatechusäure ($C_{28}H_{12}O_{16}$) neben Kohlensäure und Wasser; es schliesst sich demnach dem Quercetin an.

---

[1]) Braconnot, Annal. de chim. et de phys. (2) Bd. 3, S. 277. — Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 98, S. 166. — [2]) Rochleder und Schwarz, Kawalier, Willigk, Wien. Akad. Ber. Bd. 9, S. 308; Bd. 11, S. 371; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 210; Pharm. Centralbl. 1852. S. 812; 1853. S. 861. Jahresber. 1852. S. 683, 685 bis 688; 1853. S. 573. — [3]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 15; Jahresber. 1851, S. 570. — Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. 1866, Jan. 11 (Bd. 53), Chem. Centralbl. 1866, S. 447.

Cyclamin, Arthanitin von Saladin. Der giftige Bestandtheil der Wurzel von *Cyclamen europaeum*, welche früher als *Rad. artanitae* officinell war. Das Cyclamin [1]) wird durch Ausziehen der Wurzel mit kaltem Alkohol gewonnen; es ist eine weisse amorphe Masse von scharfem Geschmack; es quillt in kaltem Wasser zuerst auf und löst sich dann leicht, die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln und polarisirt links, beim Erhitzen auf etwa 70° gerinnt sie wie Eiweiss; Cyclamin löst sich in Weingeist, nicht in Aether. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Cyclamiretin und Zucker.

Bryonin nennt Walz [2]) den Bitterstoff der *Bryonia alba*, $C_{96}H_{80}O_{38}$; ein weisses Pulver, sehr bitter schmeckend, in Wasser und Weingeist leicht löslich, nicht in Aether. Es soll beim Kochen mit Säuren Bryoretin ($C_{42}H_{35}O_{14}$), Hydrobryotin ($C_{42}H_{37}O_{16}$) und Zucker geben.

Prophetin. Eine in den Früchten von *Cucumis prophetarum* und im *Echalium Elaterium* enthaltendes Glucosid [3]), $C_{46}H_{36}O_{14}$, ein amorphes harzartiges, weisses Pulver, welches sich nur wenig in kochendem Wasser, in starkem Alkohol sehr leicht und auch reichlich in Aether löst. Beim Kochen mit verdünnten Säuren giebt es Propheretin ($C_{40}H_{30}O_8$) und Zucker.

Lycopodienbitter. Der im Kraut von *Lycopodium chamaecyparissus* enthaltene Bitterstoff [4]) ist krystallinisch, in Wasser, Weingeist und Aether löslich; nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reducirt er die alkalische Kupferlösung.

Smilacin, Pariglin [5]), Parilinsäure nach Batka, eine in der Sassaparillwurzel, besonders in der Rinde derselben enthaltene Substanz, nach Walz und nach Delffs und O. Gmelin ein Glucosid, $C_{42}H_{34}O_{14}$. Es bildet meist krystallinische Blättchen, die sich in kochendem Wasser wie in Weingeist zu schäumender Flüssigkeit lösen; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure findet Zersetzung statt, und die Flüssigkeit erstarrt in Folge davon beim Erkalten zu einer Gallerte.

---

[1]) De Luca (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, S. 330; Bd. 77, S. 457; Chem. Centralbl. 1857 S. 767) gab die Formel $(C_2H_2O)n$; Martius (Buchn. Repert. 1859, Bd. 8, S. 388) giebt für Cyclamin die Formel $C_{40}H_{24}O_{20}$, berechnet aus der Analyse von Klinger (55,4 C u. 7,99 H); nach diesen Zahlen muss jedoch die Formel $C_{40}H_{34}O_{20}$ sein; das Cyclamiretin, für das keine Analyse gegeben ist, muss dann $C_{28}H_{26}O_{12}$ sein, nicht $C_{28}H_{16}O_{12}$, wie Martius angiebt. Die Zusammensetzung ist also noch unbestimmt. — [2]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 9, S. 65 u. 217; Bd. 16, S. 8. — [3]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 11, S. 31 u. S. 178. — [4]) Kamp u. Boedecker, Annal. d. Pharm. Bd. 100, S. 300. — [5]) Thubeuf, Journ. de Pharm. Bd. 20, S. 162 u. 679. — Batka, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 11, S. 313. — Poggiale, Ebend. Bd. 13, S. 84. — Petersen, Ebend. Bd. 15, S. 74; Bd. 17, S. 166. — Delffs u. O. Gmelin, Ebend. Bd. 110, S. 174. — Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 12, S. 155.

Phylirin[1]). In der Rinde und den Blättern der Steinlinde, *Philyrea latifolia*, enthaltenes Glucosid $C_{54}H_{34}O_{22} + 3HO$, welches in leichten weissen silberglänzenden Schuppen krystallisirt, die kaum bitterlich schmecken, bei 91° in 1300 Thln. Wasser oder 40 Thln. Weingeist, viel leichter in den siedenden Flüssigkeiten sich lösen; in Aether ist es nicht löslich. Das Philyrin zersetzt sich über 200°, beim Kochen mit Säuren giebt es neben Zucker das krystallisirbare Philygenin, $C_{42}H_{24}O_{12}$, welches sich wenig in Wasser oder Weingeist, leichter in Aether löst.

Syringin[2]). Findet sich in der Rinde von *Syringa vulgaris* L., reichlicher im März als Ende April; es ist von Bernays zuerst dargestellt, von Kromayer rein erhalten und untersucht. Es ist vielleicht identisch mit Lilacin von Meillet, $C_{38}H_{28}O_{20} + 2HO$. Es wird aus der wässerigen Abkochung in farblosen durchsichtigen geruch- und geschmacklosen Nadeln erhalten, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser sich lösen und auch in Weingeist löslich sind, nicht in Aether. Die Krystalle verlieren bei 110° das Krystallwasser und schmelzen dann über 200° unter Zersetzung; beim Erhitzen mit verdünnter Säure bildet sich Zucker und Syringenin, $C_{26}H_{18}O_{10}$, eine amorphe röthliche Masse, welche in Wasser und Aether unlöslich, in Weingeist löslich ist.

Ligustrin[3]) wird aus der Rinde von *Ligustrum vulgare* als ein süsser Syrup erhalten, der beim Erhitzen mit verdünnter Säure eine unreine Masse giebt, die sich dem Syringenin ähnlich verhält.

Colocynthin[4]). Der Bitterstoff der Coloquinten, $C_{56}H_{42}O_{23}$; ein gelbes Pulver, welches sich in 8 Thln. kaltem und 6 Thln. kochendem Wasser oder 10 Thln. absoluten Alkohol löst; Aether fällt es aus letzterer Lösung; beim Kochen mit verdünnter Säure giebt es Colocyntheïn, $C_{44}H_{32}O_{13}$, und Zucker.

Pinipikrin. Nach Kawalier[5]) in Nadeln, Rinde und Borke von *Pinus sylvestris* und dem grünen Theile von *Thuja occidentalis* enthalten. — Zusammensetzung: $C_{44}H_{36}O_{22}$, ein gelbes in Wasser und Weingeist lösliches Pulver, welches beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Erinicol, $C_{20}H_{16}O_2$, und Zucker, $C_{24}H_{24}O_{24}$, zerfällt.

Menyanthin[6]). Ein im Kraut von *Menyanthes trifoliata* enthaltener Bitterstoff, $C_{44}H_{36}O_{22}$ (es ist danach isomer mit Pinipikrin, aber nicht damit identisch), ein weisses Pulver, welches sich schwer in kaltem,

---

[1]) Carboncini, Berzel. Jahresber. Bd. 17, S. 306. — Bertagnini, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 92, S. 109. — Bertagnini u. de Luca, Chem. Centralbl. 1861, S. 29. — [2]) Bernays, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 25, S. 121. — Kromayer, Arch. d. pharm. Bd. 108, S. 7; Bd. 109, S. 18 u. 23. — Meillet, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 25, S. 121. — [3]) Arch. d. Pharm. Bd. 105, S. 9. — [4]) Herberger, Buchn. Repert. Bd. 35, S. 368, Bastik, Jahresber. 1850, S. 550; Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 9, S. 16; Bd. 16, S. 10; Arch. d. Pharm. Bd. 96, S. 141. — [5]) Wien. Akad. Ber. Bd. 11, S. 350; Bd. 13, S. 515; Pharm. Centralbl. 1853. S. 705 u. 724; 1854. S. 881. — [6]) Ludwig u. Kromayer, Arch. der Pharm. Bd. 108, S. 263.

leicht in kochendem Wasser und in Weingeist löst und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in ein flüchtiges Oel, Menyanthol, und einen gährungsfähigen Zucker zerfällt.

Chrysorhamnin und Xanthorhamnin. Nach Kane[1]) findet sich in den Avignonkörnern, den unreifen Beeren von *Rhamnus tinctoria*, ein gelber krystallinischer Farbstoff, das Chrysorhamnin, dessen Zusammensetzung = $C_{46}H_{22}O_{22}$ ist, welches bei dem Reifen der Beeren, sowie durch Kochen mit Wasser in Xanthorhamnin übergeht. (Zusammensetzung nach Gellatly[2]) $C_{46}H_{28}O_{28}$, nach Kane $C_{46}H_{24}O_{28}$.) Das Xanthorhamnin wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Rhamnetin, $C_{22}H_{10}O_{10}$, und Zucker gespalten. Hlasiwetz[3]) hielt Xanthorhamnin und Rhamnetin für identisch mit Quercitrin und Quercetin, was allerdings noch nicht erwiesen ist[4]).

Thujin, ein in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* enthaltenes gelbe Krystalle bildendes Glucosid, nach Rochleder und Kawalier[5]) $C_{40}H_{22}O_{24}$, dem Quercitrin sehr ähnlich sich verhaltend und nach Hlasiwetz wahrscheinlich damit identisch, was Bolley bezweifelt. Das Thujin giebt beim Erhitzen mit Säuren neben Zucker Thujetin (Quercetin?), $C_{28}H_{14}O_{16}$, zuerst soll sich aber ein ähnlicher Körper das Thujegenin, $C_{28}H_{12}O_{14}$, bilden. Das Thujin wie das Thujetin geben beim Kochen mit Barytwasser Thujetinsäure, $C_{28}H_{11}O_{13}$.

Helleborin. Glucosid, früher unrein von Bastih[6]), zuerst rein von Husemann und Marmé[7]) aus der Wurzel von *Helleborus niger* und *H. viridis* dargestellte. Zusammensetzung $C_{72}H_{42}O_{12}$. Das Helleborin krystallisirt in glänzend weissen Nadeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Weingeist und in Chloroform, weniger in Aether und in fetten Oelen. Die weingeistige Lösung schmeckt scharf und brennend. Es wird erst über 250° zersetzt. Helleborin wird durch concentrirte Schwefelsäure prachtvoll hochroth gefärbt, eine Reaction, durch welche noch eine geringe Spur des Glucosids erkannt wird, es spaltet sich dabei in Helleboresin und Zucker. Die gleiche Zersetzung erleidet das Helleborin beim Kochen mit verdünnter Säure langsam, vollständiger beim Kochen mit concentrirter Zinkchloridlösung. Das Helleborin ist sehr giftig, giftiger als das Helleboreïn. Das Helleboresin, $C_{60}H_{38}O_8$, ist ein weisses geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, und wenig löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Weingeist.

Helleboreïn. Ein von Husemann und Marmé[8]) dargestelltes

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 29, S. 481. — [2]) Edinb. Phil. Journ. [2] Bd. 7, S. 252; Chem. News Bd. 3, S. 196; Chem. Centralbl. 1858. S. 477. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 121, S. 108. — [4]) Bolley Ebend. Bd. 125, S. 55. — [5]) Wien. Akad. Ber. Bd. 29, S. 10; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 74, S. 8. [6]) Pharmac. Journ. Transact. Bd. 12, S. 174. — [7]) Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. 135, S. 55. Die Wurzel von *Helleborus niger*, Nieswurz, enthielt weniger Helleborin als die von *H. viridis*; ältere und stärkere Wurzeln enthielten mehr (100 Kilogrm. 30 bis 40 Grm.) als die Wurzeln jüngerer Pflanzen (100 Kilogrm. 8 bis 10 Grm.). — [8]) Literatur s. unter Helleborin.

Glucosid, findet sich reichlicher in der grünen als in der schwarzen Nieswurz, kommt in letzterer aber reichlicher als das Helleborin vor. Zusammensetzung $C_{52}H_{44}O_{30}$. Es krystallisirt in weissen mikroskopischen Krystallnadeln, löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt süsslich und trocknet beim Verdampfen zu einer gelblichen harzartigen Masse ein. Das Helleborein ist sehr hygroskopisch; bei 160° färbt es sich, über 200° wird es zersetzt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Helleboretin und Zucker. Es ist sehr giftig. Das Helleboretin, $C_{28}H_{20}O_6$, bildet ein amorphes graugrünes Pulver, welches sich in Wasser oder Aether nicht löst; in Weingeist mit violetter Farbe löslich ist. Es schmilzt über 200° und ist nicht giftig.

Chitin[1]).

Endomaderin. Ein im Thierreich gefundenes Glucosid. Von Odier 1821 entdeckt, von Schmidt, und später von Städeler näher untersucht. — Zusammensetzung nach Schmidt $C_{17}H_{14}NO_{11}$, nach Städeler $C_{18}H_{15}NO_{12}$. Es bildet den Hauptbestandtheil der Körperdecken der Gliederthiere und der Anhänge wie Stacheln, Schuppen, Haare u. s. w. Man erhält Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer, aus Krebspanzer u. dergl. durch Auskochen mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien. Das so erhaltene Chitin ist meist amorph, zeigt unter dem Mikroskop oft noch die betreffende Gewebsstructur; wird es längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bildet es zarte durchscheinende Häute; es löst sich nicht in Wasser, Weingeist, wässerigen Säuren oder Alkalien, auch nicht in Kupferoxydammoniak; es verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen und bildet mit concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure farblose Lösungen; die Lösung in Schwefelsäure mit Wasser verdünnt giebt nach anhaltendem Kochen Zucker, daneben bildet sich Ammoniak aber kein Leucin oder Tyrosin (Städeler); danach muss das Chitin das Glucosid eines stickstoffhaltenden Körpers sein (etwa $C_{12}H_8O_8 + C_6H_7NO_4$), welcher letztere Lactamid, Alanin oder Sarkosin sein kann; das Ammoniak tritt dann als secundäres Product auf. Leyer

---

[1]) Odier (1823), Mém. de la soc. d'hist. nat. de Paris Bd. 1, S. 29. — Lassaigne, Compt. rend. Bd. 16, S. 1087. — C. Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 298. — Schlossberger, Ebendas. Bd. 98, S. 99. — Leyer u. Köller, Ebendas. Bd. 83, S. 336. — Städeler, Ebendas. Bd. 111, S. 21. — Berthelot, Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 56, S. 149. — Péligot, Ebendas. Bd. 58, S. 83. — Frémy (Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 43, S. 93) giebt an, dass das aus den Skelettheilen der Crustaceen dargestellte Chitin stickstofffrei und mit Cellulose isomer sei, aber durch verdünnte Säure nicht in Zucker, und durch concentrirte Salpetersäure nicht in Pyroxylin umgewandelt werde; die Angabe scheint auf einem Irrthum zu beruhen, oder sich auf eine andere Substanz zu beziehen.

und Köller erhielten aus Maikäferflügeln und Schlossberger aus Krebsschalen durch längeres Sieden mit verdünnter Schwefelsäure Leucin und Tyrosin.

Gerbsäuren.

Gerbstoffe. So hat man eine Reihe im Pflanzenreich allgemein vorkommender Substanzen genannt, die aber wegen der Schwierigkeit sie rein darzustellen und wegen ihrer leichten Veränderlichkeit meistens wenig bekannt sind. Die Gerbsäuren zeichnen sich durch ihren adstringirenden Geschmack aus, sie reagiren sauer, fällen die meisten Metallsalze, und geben mit Eisenoxydsalzen gefärbte Niederschläge; sie fällen auch viele organische Substanzen, die Alkaloide, Stärkmehl, Eiweiss und Leim, und verbinden sich mit der thierischen Haut, damit Leder bildend. Die Gerbsäuren sind leicht veränderlich, sie reduciren viele Metalloxyde, Chromsäure, Uebermangansäure, Silber- und Goldoxyde, beim Erhitzen selbst Eisenoxyd; gelöst nehmen sie besonders beim Erwärmen, rascher in Berührung mit Alkalien Sauerstoff aus der Luft auf, indem sich die Lösung dunkel färbt. Sie werden durch Erhitzen zersetzt.

Die Gerbsäuren zeigen bei Zusatz von Eisenoxydsalz verschiedene Färbungen, man unterschied früher danach Eisen blaufällenden, Eisen grünfällenden und zum Theil Eisen graufällenden Gerbstoff; da man die Gerbstoffe nicht in reinem Zustande kennt, so weiss man nicht wie weit fremdartige Beimengungen an dieser Färbung Schuld sind; es ist Thatsache, dass zuweilen die grüne Farbe von gerbsaurem Eisenoxyd durch Zusatz von Wasser mit wenig Alkali blau wird. — Ebenso zeigen die Gerbsäuren sich darin verschieden, dass manche die Brechweinsteinlösung fällen, andere nicht. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich beim Zersetzen der Gerbsäuren durch trockene Destillation; die Gerbsäure, welche in der Rinde von Eichen, Tannen, Buchen, Birken, Ellern, in den Mirobalanen, den Valonien in den Divi-Divischoten u. s. w. enthalten ist, giebt bei der trockenen Destillation Oxyphensäure (Brenzcatechin), während die Gerbsäure der Galläpfel und anderer Pflanzensubstanzen hierbei Pyrogallussäure als Hauptproduct liefert. Der Leimniederschlag der letzteren Art fault leicht, was bei Leimniederschlag der ersteren Gerbsäuren nicht der Fall ist; die erste Art Gerbsäure dient daher auch hauptsächlich zum Gerben der Häute, um sie in Leder umzuwandeln.

Die Gerbsäure der Galläpfel, welche allein rein dargestellt ist, spaltet sich bei Gährung oder Fäulniss so wie durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien in Gallussäure und Zucker oder dessen Zersetzungsproducte; diese Gerbsäure ist also ein Glucosid; ob auch die anderen Gerbsäuren zu den Glucosiden gehören, darüber fehlen bestimmte Angaben.

Gallusgerbsäure.

Galläpfelgerbsäure. Gerbsäure oder Gerbstoff. Tannin[1]). Von Berzelius, der diese Säure zuerst rein darstellte, Eichengerbsäure genannt, weil er sie für identisch mit dem Gerbstoff der Eichenrinde hielt. Von Pelouze, danach von Liebig genauer untersucht; ersterer gab ihr die Formel $C_{18}H_9O_{12}$; Liebig $C_{18}H_8O_{12}$. Strecker zeigte, dass sie ein Glucosid und nach der Formel $3\,HO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31}$ zusammengesetzt ist.

Die Gallusgerbsäure ist eine geruchlose in reinem Zustande farblose und amorphe glänzende Masse, sie schmeckt rein zusammenziehend, nicht bitter, reagirt sauer, und färbt sich am Licht gelb. Sie löst sich leicht in Wasser, fällt aber aus der concentrirten Lösung durch Zusatz vieler Salze nieder, so durch Zusatz von Salmiak, Kochsalz u. a.; ebenso wird die wässerige Lösung durch concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt, wobei diese Säuren sich mit der Gerbsäure verbinden; diese Verbindungen lösen sich in heissem Wasser, werden aber durch Zusatz der Mineralsäuren wieder abgeschieden. Die Gerbsäure löst sich auch in Alkohol, besonders in wässerigem; in reinem Aether ist sie wenig löslich. Wird Gerbsäure mit Aether übergossen, so bilden sich auf Zusatz von Wasser drei Schichten; die untere syrupartige Flüssigkeit ist Gerbsäure mit etwas Wasser und wenig Aether; die mittlere Schicht ist eine wässerige Lösung von Gerbsäure und Aether, die obere Schicht ist wässeriger Aether, der ein wenig Gerbsäure gelöst enthält.

Die Gerbsäure findet sich hauptsächlich in den türkischen Galläpfeln (den auf den Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich und das Einlegen von Eiern einer Gallwespe hervorgebrachten Auswüchsen) sowie in den chinesischen Galläpfeln (durch den Stich einer Chermesart auf den Zweigen von *Rhus semialata s. chinensis* gebildete Auswüchse) und in den Knoppern (auf dem Kelch von *Qu. Aegilops* und anderen Eichenarten durch den Stich eines Insekts entstandene Auswüchse). Die Gallusgerbsäure soll auch im Sumach (den gemahlenen Zweigen von *Rhus coriaria*)[2]) enthalten sein; ob auch die Gerbsäuren der Blätter von *Thea bohea*, der Tormentillwurzel u. a. identisch sind mit der Gallusgerbsäure, bleibt noch zu bestimmen.

---

[1]) Berzelius, Annales de chim. Bd. 94, S. 328; Lehrbuch 3. Aufl. Bd. 6, S. 213; Pelouze, Annales de chim. et de phys. [2] Bd. 54, S. 337; Bd. 56, S. 303; Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 145 u. 210; Liebig, Ebendas. Bd. 10, S. 172; Bd. 26, S. 128 u. 162; Bd. 39, S. 77; Stenhouse, Ebendas. Bd. 45, S. 1; Strecker, Ebendas. Bd. 81, S. 248; Bd. 90, S. 328; Knop, Pharm. Centralbl. 1852, S. 417; 1854, S. 855; 1855, S. 657 u. 737; 1856, S. 513; 1857, S. 370; 1860, S. 278. — [2]) Nach Wagner's Angabe ist die Gerbsäure des Sumachs sowie die der Theeblätter verschieden von Gallusgerbsäure.

Man stellt die Gerbsäure der Galläpfel leicht rein dar, indem man diese gepulvert in einem Verdrängungsapparate mit gewöhnlichem Alkohol und Wasser enthaltenden Aether extrahirt; die abgeflossene Lösung theilt sich sogleich oder nach Zusatz von ein wenig Wasser in zwei Schichten; die obere Schicht ist Aether, der ein wenig Gerbsäure hauptsächlich Gallussäure, Harze und andere fremde Stoffe gelöst enthält; die untere braune Schicht ist eine concentrirte Lösung von Gerbsäure, welche in gelinder Wärme verdampft wird. Die rückständige rohe Gerbsäure wird im Vacuum getrocknet. Um sie zu reinigen, übergiesst man 1 Thl. derselben mit 1 Thl. Wasser und 2 bis 3 Thln. Aether; nach dem Schütteln entstehen drei Schichten (s. oben); die untere syrupartige Flüssigkeit giebt beim Abdampfen reine Gerbsäure.

Unreine Gerbsäure, das Tannin des Handels, wird erhalten durch Ausziehen der Galläpfel mit einem Gemenge von gleichen Volumtheilen Aether und 90procentigem Alkohol und Verdampfen der extrahirten Flüssigkeit zur Trockne. Es kann nach oben angegebener Weise durch Schütteln mit Aether und Wasser gereinigt werden.

Berzelius fällte aus dem wässerigen Auszug der Galläpfel durch wenig Schwefelsäure zuerst die unreine, durch weiter zugesetzte Schwefelsäure, dann die reine Gerbsäure und zersetzte die letztere durch Erhitzen mit Wasser und kohlensaurem Bleioxyd. Diese Methode giebt in jeder Beziehung ungenügende Resultate.

Die Gerbsäure verändert sich nicht an der Luft im Dunkeln, auch nicht in wässeriger Lösung wenn vor Schimmelbildung geschützt; am Licht färbt sich die Lösung unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwickelung von Kohlensäure gelb; auch in der Wärme färbt sie sich leicht, daher die durch Abdampfen in der Wärme erhaltene Säure meistens gelblich ist. Durch ozonisirte Luft bräunt sich die Lösung bald. Die im Vacuum getrocknete Gerbsäure verliert bei 100° nur etwas hygroskopisches Wasser; bei 150° färbt sie sich durch anfangende Zersetzung dunkel; auf 215° erhitzt zerfällt sie grösstentheils in Kohlensäure und Pyrogallussäure [1]) und zurückbleibende Melangallussäure (Metagallussäure oder Galhuminsäure); rasch auf 250° erhitzt bildet sich neben Kohlensäure und Wasser hauptsächlich Melangallussäure [2]):

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure}} = \underbrace{3\,C_{12}H_6O_6}_{\text{Pyrogallussäure}} + \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Melangallussäure}} + 3\,C_2O_4$$

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure}} = \underbrace{4\,C_{12}H_4O_4}_{\text{Melangallussäure}} + 3\,C_2O_4 + 6\,HO$$

[1]) S. die Säure, Bd. II, S. 279. — [2]) S. d. Bd. II, S. 305.

Die Gerbsäure wird durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt; wie Liebig fand, bildet sich hierbei Gallussäure [1]); Strecker beobachtete, dass daneben durch Aufnahme der Elemente des Wassers zugleich Zucker entsteht, welcher in feinen Nadeln krystallisirt, sich sonst aber wie Glucose verhält. Die Zersetzung findet in folgender Weise statt:

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure}} + 8\,HO = \underbrace{3\,C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}}$$

In Folge secundärer Zersetzung bilden sich aus der Gallussäure etwas Ellagsäure und aus dem Zucker humusartige Substanzen. Eine ähnliche Spaltung erleidet die Gerbsäure beim Kochen mit überschüssiger schwacher Kalilauge bei Abschluss der Luft, wobei aus dem Zucker sogleich Glucinsäure und Apoglucinsäure entstehen. Auch in den Galläpfeln enthaltenes Ferment bewirkt bei Gegenwart von Wasser leicht das Zerfallen der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker, welcher letztere dann sogleich in weinige Gährung übergeht. Die gewöhnliche nicht gereinigte Gerbsäure des Handels enthält noch hinreichend von diesem Ferment, so dass die wässerige Lösung bald in dieser Weise sich zersetzt, leichter auf Zusatz von etwas Galläpfelpulver. In einer mit überschüssigem doppelt-kohlensauren Natron versetzten Lösung der Gerbsäure bildet sich auf Zusatz von Hefe Gallussäure neben Humussubstanzen.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird Gerbsäure zu Oxalsäure; auch durch Chromsäure, Uebermangansäure oder Braunstein und Schwefelsäure wird sie rasch zerstört. Sie reducirt besonders beim Erhitzen die Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze zu Oxydulsalz, aus Quecksilber- und Silbersalzen scheidet sie langsam, aus Goldchlorid rasch das Metall ab. In Berührung mit wässerigen Alkalien absorbirt Gerbsäure an der Luft Sauerstoff, und färbt sich nach und nach braun; nach Büchner entsteht hierbei Tannoxylsäure. Beim Erhitzen mit schwefligsaurem Natron entsteht neben Gallussäure ein nicht näher untersuchtes Kohlehydrat [2]); durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak entsteht Melangallussäure.

Die Gerbsäure verbindet sich mit Stärkmehl, Eiweiss und Eiweisskörpern zu unlöslichen Verbindungen, sie wird durch Leim, sowie durch thierische Haut aus ihren Lösungen gefällt, besonders wenn diese schwach angesäuert sind. Die Gerbsäure verbindet sich mit den Basen und treibt selbst die Kohlensäure aus; ihre Salze haben eine sehr wechselnde Zusammensetzung; die neutralen Salze sind: $3\,MO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31}$. Die gerbsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die anderen Salze meist unlöslich; die Gerbsäure und die gerbsauren Alkalien fällen daher die meisten Metallsalze, aber nicht die Eisenoxydulsalze; charakteristisch ist die schwarzblaue Fällung der Eisenoxydsalze, und die weisse Fällung durch Brech-

[1]) S. die Säure, Bd. II, S. 288. — [2]) Knop, Chem. Centralbl. 1857, S. 370.

weinstein. Auch die meisten organischen Basen fällen die Gerbsäure. Die gerbsauren Salze, besonders die Alkalisalze, ziehen an der Luft rasch Sauerstoff an und färben sich dadurch gelb, zuletzt braun.

Gerbsaures Kali, $2\,KO\,.\,C_{54}H_{22}O_{34}$, wird beim Mischen der weingeistigen Lösungen von Kalihydrat und Gerbsäure in weissen Flocken erhalten, die sich leicht in Wasser lösen, dabei sich aber sogleich grünlich färben. — Aehnlich verhält sich das Natron- und Ammoniaksalz [1]).

Gerbsaurer Baryt, $4\,BaO\,.\,C_{54}H_{23}O_{35}$, bildet sich beim Kochen von Gerbsäure mit kohlensaurem Baryt und Fällen des concentrirten Filtrats mit Weingeist.

Gerbsaures Eisenoxyd scheidet sich als schwarzblauer Niederschlag ab, wenn ein Gemenge von Eisenoxydulsalz und Gerbsäure der Luft ausgesetzt wird (Dinte), sowie beim Versetzen wässeriger Gerbsäurelösung mit Eisenoxydsalz. Die so erhaltenen Niederschläge zeigen nach Wittstein sehr wechselnde Zusammensetzung; nach Pelouze fällt das Salz $3\,Fe_2O_3\,.\,C_{54}H_{19}O_3$ nieder, wenn man zu der wässerigen Gerbsäure Eisenoxydsulfat setzt.

Gerbsäure reducirt immer selbst in der Kälte zugleich einen kleinen Theil des Eisenoxyds; beim Sieden findet vollständige Reduction desselben zu Oxydul statt.

Das gerbsaure Eisenoxyd findet als färbender Bestandtheil der gewöhnlichen Dinte und zur Darstellung vieler schwarzer Farben Anwendung.

Gerbsaures Bleioxyd, $3\,PbO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31} + 3\,HO$ nach Strecker ($+ 5\,HO$ nach Pelouze), wird durch Fällen von überschüssiger kalter Gerbsäurelösung mit essigsaurem oder salpetersaurem Blei als weisser Niederschlag erhalten.

$6\,PbO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31} + 3\,HO$ ist der durch Fällen von Gerbsäure mit überschüssigem Bleizucker und Auswaschen mit kochendem Wasser erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen im Vacuum.

Wird wässerige Gerbsäure zu überschüssiger kochender Bleizuckerlösung gebracht, und der Niederschlag einige Minuten mit der Flüssigkeit gekocht, so ist der Niederschlag ein basisches Salz: $9\,PbO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31}$ oder $10\,PbO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31}$. Dieses basische Salz zieht beim Trocknen an der Luft Kohlensäure an.

Gerbsaures Antimonoxyd, $SbO_3\,.\,C_{54}H_{22}O_{34} + 3\,HO$, wird durch Fällen von Brechweinstein mit Gerbsäurelösung als weisser gallertartiger, schwerlöslicher auf Zusatz von Salmiak sich leicht absetzender Niederschlag erhalten.

Der Gehalt einer Flüssigkeit an Gallusgerbsäure lässt sich volumetrisch leicht durch Fällung mit Leimlösung (die Abscheidung des Nieder-

---

[1]) Büchner, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 53, S. 357.

schlages wird durch Zusatz von etwas Schwefelsäure, besonders von Alaun beschleunigt) mit Brechweinstein, essigsaurem Blei oder Kupfer, oder Cinchonin bestimmen; man hat weiter die Menge der Gerbsäure bestimmt aus der Menge von Chamäleonlösung oder Jodsäure, welche zu ihrer Zerstörung nöthig ist; Mittenentzwei fand, dass 1 Grm. Gerbsäure in 200 C.C. 2- bis 3procentiger Natronlauge gelöst, 175 C.C. Sauerstoff absorbirt.

Ellagsäure [1]).

Bezoarsäure [2]). — Zusammensetzung: $C_{28}H_6O_{16}$, krystallisirt $C_{28}H_6O_{16} + 4HO$. Die Bildung dieser Säure aus Galläpfeln wurde zuerst von Chevreul beobachtet, von Braconnot und Pelouze näher untersucht; Wöhler und Merklein fanden die in den orientalischen Bezoaren enthaltene, als Bezoarsäure bezeichnete Säure identisch mit der Ellagsäure.

Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, aus mikroskopischen durchsichtigen Prismen bestehendes Pulver; sie ist geruch- und geschmacklos, fast unlöslich in Wasser und Aether, und auch in Alkohol wenig löslich.

Zur Darstellung von Ellagsäure lässt man Galläpfelauszug längere Zeit an der Luft stehen, löst die gebildete Gallussäure mit kochendem Wasser, zieht darauf die im Rückstand bleibende Ellagsäure mit verdünnter Kalilauge aus und fällt aus dieser Lösung durch Salzsäure.

Um aus den orientalischen Bezoaren die Ellagsäure abzuscheiden, zerreibt man die von den Kernen befreiten Steine zu Pulver und behandelt letztere bei möglichstem Luftabschluss in der Kälte kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses; sobald die Lösung sich geklärt hat, wird sie abgegossen und sogleich mit Kohlensäure gesättigt; es scheidet sich neutrales ellagsaures Kali ab, das bei Einwirkung der Luft leicht grünlich wird, während die Lauge auf Zusatz von Salzsäure auch noch einen Niederschlag, aber von unreiner Ellagsäure giebt, aus welcher durch Behandeln mit Kalilauge und Fällen mit Kohlensäure noch mehr reines Kalisalz erhalten wird. Dieses Salz wird aus luftfreiem kochendem Wasser umkrystallisirt, und darauf durch überschüssige Salzsäure zersetzt.

Die krystallisirte Ellagsäure verliert bei 100° alles Krystallwasser; bei höherer Temperatur wird sie verkohlt; sie löst sich beim Erwärmen

---

[1]) Chevreul, Annales de chim. et phys. (2) Bd. 9, S. 329. — Braconnot, Ebendas. Bd. 9, S. 187. — Pelouze, Ebendas. Bd. 54, S. 369. — Taylor, London and Edinb. Phil. Magaz. 1844, Mai, S. 354. — Wöhler und Merklein, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 129.

[2]) Eine vollständige Zusammenstellung und Kritik der betreffenden zahlreichen Literatur vergl. R. Wagner, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1866, S. 5; Gauhe, Fresenius' Zeitschr., Bd. 3, S. 122; Chem. Centralbl. 1865, S. 48.

in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich unverändert ab; Salpetersäure verwandelt sie beim Erwärmen in Oxalsäure. In alkalischer Lösung zieht die Ellagsäure rasch Sauerstoff an, sie färbt sich gelb, später blutroth; bei passender Concentration scheiden sich dann nach einiger Zeit schwarze, im durchfallenden Licht dunkelblaue Krystalle von glucomelansaurem Salz ab; bei fortgehender Einwirkung von Sauerstoff zersetzt sich diese Säure schnell weiter in Kohlensäure, Oxalsäure und eine amorphe zerfliessliche Säure, deren Bleisalz braun und unlöslich ist. Eisenchloridlösung färbt sich auf Zusatz von Ellagsäure grünlich, später dunkelblauschwarz unter Reduction zu Eisenoxyduloxydsalz.

Die Ellagsäure bildet mit den Basen Salze; die neutralen haben wahrscheinlich die Formel $2\,MO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$; sie giebt aber leicht selbst mit den Alkalien basische Salze.

Die ellagsauren Alkalien sind löslich, die Salze der übrigen Basen meist unlöslich. Die Salze absorbiren besonders in Lösung leicht Sauerstoff, sich dabei allmälig dunkler färbend. Das basische Kalisalz $3\,KO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$ fällt als citrongelbes Pulver nieder, wenn Ellagsäure mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat übergegossen wird; es löst sich in Wasser leicht mit tiefgelber Farbe. Aus dieser Lösung fällt Kohlensäure das neutrale Salz $2\,KO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$ (?) als ein blassgelbes lockeres Pulver nieder, welches sich an der Luft leicht durch Aufnahme von Sauerstoff färbt. Die Krystalle enthalten Krystallwasser; beim Kochen mit einer gesättigten Salzlösung bildet sich gelbes wasserfreies Salz.

Das basische Natronsalz, $3\,NaO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$ (?), scheidet sich beim Erkalten einer siedenden Lösung von Ellagsäure in Natronlauge als voluminöses krystallinisches Pulver ab. Es löst sich leicht in Wasser; durch Einwirkung von Kohlensäure wird das neutrale Salz $2\,NaO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$ als hochgelbes krystallinisches Pulver gefällt; dieses Salz ist weniger löslich als das Kalisalz.

Ellagsaures Ammoniumoxyd wird beim Vermischen der Lösungen von ellagsaurem Kali und Chorammonium als grünlich gelbes Pulver erhalten.

Beim Uebergiessen von Ellagsäure mit Barytwasser bildet sich ein citrongelbes selbst in heissem Wasser unlösliches Salz, $3\,BaO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$, welches an der Luft sich schnell grün färbt. Aehnlich verhält sich das Kalksalz.

Basisches Bleisalz, $4\,PbO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$, wird beim Mischen der alkoholischen Lösung von Ellagsäure und essigsaurem Blei als gelber amorpher nach dem Trocknen gelblich grüner Niederschlag erhalten.

Catechugerbsäure[1]).

Die im Handel als Catechu, Catechugummi, *Terra japonica*, vorkommenden Substanzen sind Extracte verschiedener Pflanzen: *Areca Catechu*, *Nauclea Gambir*, *Acacia Catechu* und zum Theil anderer Acaciaarten. Die braunen in kochendem Wasser und in Alkohol grösstentheils löslichen Producte werden zum Färben, zum Gerben und in der Medicin als adstringirende Mittel angewendet; in neuerer Zeit sind sie empfohlen als Mittel, in den Dampfkesseln den Absatz von Kesselstein zu verhindern. Das Catechu enthält neben Catechusäure (s. unten), Farbstoffen und verschiedenen anderen Körpern, eine eigenthümliche Gerbsäure, die Catechugerbsäure, die aber noch nicht rein dargestellt und sehr unvollkommen bekannt ist. Die für diese Säure vorgeschlagenen Formeln: $C_{36}H_{18}O_{16}$, $C_{28}H_{10}O_{12}$ u. a. m. haben geringen Werth, da keinerlei Garantie für die Reinheit der untersuchten Substanz vorliegt. Die Versuche zur Darstellung von Catechugerbsäure durch Fällen der wässerigen Lösung des Catechu durch Schwefelsäure, oder durch Ausziehen des Catechu mittelst Aether, nach der bei der Gallusgerbsäure angegebenen Methode geben eine mit Catechusäure gemengte Gerbsäure, die adstringirend schmeckt, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, Leimlösung, aber nicht Brechweinstein fällt, und mit Eisenoxydsalzen einen grasgrünen Niederschlag erzeugt. Diese Gerbsäure oxydirt sich in Lösung rasch an der Luft, sie wird beim Erhitzen zersetzt, es bildet sich aber keine Pyrogallussäure; beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sich kein Zucker. Die Catechugerbsäure wird aus wässeriger Lösung durch überschüssige Mineralsäuren gefällt; sie bildet mit den Basen Salze, die sich an der Luft rasch durch Oxydation braun färben.

Catechusäure.

Catechin, Tanningensäure, Deuterocatechusäure[2]). Die Zusammensetzung dieser im Catechu enthaltenen, von Nees von Esenbeck entdeckten Säure, welche auch im Waldmeister, *Asperula odorata* enthalten sein soll, ist nicht mit Sicherheit bekannt; sie ist nach Dellfs $C_{14}H_7O_7$; nach Laurent $C_{18}H_{10}O_{10}$; nach Zwenger $C_{20}H_9O_8$; nach Svanberg $C_{20}H_9O_9$; nach Neubauer $C_{34}H_{18}O_{14}$; nach ihm findet sich

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch 3te Aufl., Bd 6, S. 350; — Pelouze, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 385; — Neubauer, Ebendas. Bd. 96, S. 337.

[2]) Nees von Esenbeck, Buchner's Repert. Bd. 23, S. 169; Bd. 43, S. 337; Bd. 45, S. 457; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 1, S. 343. Svanberg, Ebendas. Bd. 24, S. 215; Poggend. Annal. Bd. 39, S. 161. Wackenroder, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 31, S. 72; Bd. 38, S. 306. Zwenger, Ebendas. Bd. 37, S. 320. Neubauer, Ebendas. Bd. 96, S. 337. Kraut und van Delden, Ebendas. Bd. 128, S. 285. Malin, Ebendas. Bd. 134, S. 118.

in den verschiedenen Catechusorten immer die gleiche Säure; nach Strecker sind in den verschiedenen Catechusorten zwei homologe, wenn zusammen vorkommend schwierig zu trennende Säuren, die Deuterocatechusäure, $C_{16}H_8O_8$, und die Tritocatechusäure, $C_{18}H_{10}O_8$, enthalten. Die Analysen von Svanberg (62,0 C und 4,7 H), Zwenger (6,17 C und 4,3 H) und Neubauer (61,2 C. und 5,2 H) stimmen freilich nicht untereinander und nicht mit den letzteren Formeln. Kraut und van Delden nehmen nach ihren Untersuchungen die Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$ für das bei 100° getrocknete Catechin an; das lufttrockene Catechin $= C_{24}H_{12}O_{10} + 4\,HO$. Diese Formel (61,0 C und 5,1 H) stimmt wenigstens mit Neubauer's Analyse. Hlasiwetz hat nach der Zusammensetzung des Catechins die Formel $C_{38}H_{18}O_{16}$ berechnet.

Das Catechin krystallisirt in weissen seideglänzenden sehr feinen Nadeln, die sich bei 17° in 1133 Thln., bei Siedhitze in 2 bis 3 Thln. Wasser lösen; es ist in 5 bis 6 Thln. kaltem und 2 bis 3 Thln. kochendem Alkohol und in 7 bis 8 Thln. heissem Aether löslich.

Zur Darstellung der Catechusäure wird Catechugummi einige Mal mit kaltem Wasser digerirt und nach dem Abwaschen der Rückstand mit dem achtfachen Wasser gekocht; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Catechusäure ab, die durch Behandlung mit ganz reiner kalk- und eisenfreier Thierkohle gereinigt wird. Oder man fällt die Lösung der Säure fractionirt mit Bleiessig, sammelt den später erhaltenen reinen Niederschlag und zersetzt ihn nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff. Die Krystalle werden im Vacuum getrocknet. Das krystallisirte Catechin enthält Krystallwasser, welches beim Trocknen im Wasserstoffgasstrom bei 100° fortgeht; das getrocknete Catechin verliert, längere Zeit auf 100° erhitzt, indem es sich gelb färbt, etwas Wasser; es ist dann $C_{72}H_{34}O_{28}$ $(= 3\,C_{24}H_{12}O_{10} - 2\,HO)$; nach Zwenger soll das bei 100° getrocknete Catechin bis 127° erhitzt unter Schmelzen, ohne sich zu zersetzen, noch 4,3 Proc. Wasser verlieren. Stärker erhitzt wird das Catechin vollständig zerstört; es bildet neben empyreumatischen Producten Kohlensäure und Wasser, Brenzcatechin und Kohle (s. Bd. I, S. 447). Die Catechusäure verändert sich trocken an der Luft nicht; im feuchten Zustande absorbirt sie Sauerstoff und färbt sich, und hat dann die Eigenschaft, Leim zu fällen; diese Umwandlung erfolgt immer nur von einem kleinen Theil; ob sich Catechugerbsäure bildet, ist zweifelhaft. Concentrirte Salpetersäure löst Catechin mit gelbrother Farbe, beim Erhitzen bildet sich Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine dunkelrothe Lösung, die beim Erhitzen schwarz wird. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich ohne Zersetzung, beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein zimmtfarbiger Körper, das Catechuretin, $C_{34}H_{20}O_{20}$ nach Neubauer; nach Kraut und van Delden wird dieser Körper leichter erhalten, wenn man in eine siedende weingeistige Lösung von Catechin gleichzeitig Salzsäuregas und Wasserstoffgas leitet; die Masse erstarrt bei fortgesetzter Behandlung zu einem

Brei, der mit Weingeist und mit kochendem Wasser ausgewaschen und bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet wird; es ist dann $C_{24}H_{10}O_8$ (und danach isomer mit der Piperinsäure von Strecker); lufttrocken ist es $2C_{24}H_{10}O_8 + 7HO$. Das Catechuretin ist das einzige hier auftretende Zersetzungsproduct, und aus dem Catechin einfach durch Ausscheidung von Wasser entstanden.

Das in Wasser vertheilte Catechin giebt mit etwas überschüssigem Brom versetzt ein röthlich gelbbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, das Bromcatechuretin, $C_{24}Br_4H_6O_8$.

Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt das Catechin nach Malin in Protocatechusäure (s. Bd. II, S. 663) und Phloroglucin; Hlasiwetz nimmt an, was noch nicht erwiesen ist, dass der Process hier folgender sei:

$$\underbrace{C_{38}H_{18}O_{16}}_{\text{Catechin}} + 4O = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{2C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin}}$$

In mit kaustischem Alkali versetzter Lösung oxydirt sich das Catechin durch Aufnahme von Sauerstoff rasch an der Luft, die Lösung wird roth und bald schwarz, und enthält dann Japonsäure, $C_{24}H_8O_{10}$ nach Svanberg, eine schwarze amorphe Substanz, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkali löst; die alkalische Lösung fällt die meisten Metallsalze; die dunkeln, zuweilen schwarzen Niederschläge sind theilweise selbst in verdünnter Salpetersäure nicht löslich.

Bei Einwirkung von Luft auf eine in kohlensaurem Alkali gelöste Catechusäure bildet sich eine rothe Lösung; aus dieser lässt sich eine amorphe Substanz abscheiden, welche Svanberg Rubinsäure nennt, weil das Kalisalz sich mit rother Farbe in Wasser löst, und die Erd- und Metallsalze mit rother Farbe fällt; an der Luft soll die Rubinsäure sich bald in Japonsäure verwandeln; doch ist sie nach der Zusammensetzung, welche Svanberg angiebt ($C_{18}H_6O_{10}$), reicher an Sauerstoff als Japonsäure ($C_{24}H_8O_{10}$). Es ist wahrscheinlich, dass die untersuchten Substanzen nicht rein waren.

Die Catechusäure reducirt die Salze von Quecksilber, Silber, Gold und Platin schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen.

Sie verbindet sich mit den Basen; es ist aber schwierig, reine Salze darzustellen; sie fällt nicht Kalk- oder Barytwasser; mit neutralem und mit basischem Bleiacetat bilden sich weisse Niederschläge, die sich an der Luft allmälig färben und beim Trocknen bräunlich werden; sie fällt die Eisenoxyduloxydsalze blaugrün bis blauschwarz, die Eisenoxydsalze grün, nur das essigsaure Eisenoxyd wird schwarzblau gefällt. Das Catechin fällt die Lösungen von Brechweinstein, von organischen Basen, von Leim und Stärkmehl nicht.

Die durch Einwirkung des Sauerstoffs auf Catechusäure in alkalischer Lösung entstehende Japonsäure bleibt nach Neutralisiren mit Essigsäure,

Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol als Kalisalz zurück; beim vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bleibt Japonsäure als schwarze Masse zurück, $C_{24}H_8O_{10}$ nach Svanberg; diese Säure mit Alkali neutralisirt, fällt die meisten Metallsalze.

Moringerbsäure[1]).

Maclurin. Eine im Gelbholz (von *Macluria tinctoria*) enthaltene Gerbsäure, von Wagner zuerst untersucht. — Zusammensetzung: nach Wagner $C_{28}H_8O_{10}$, danach isomer mit Morin; nach Hlasiwetz und Pfaundler $C_{26}H_{10}O_{12} + 2\,HO$; die rationelle Formel wäre nach ihm wahrscheinlich $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_4 \\ H\,.\,C_{12}H_5O_4 \end{matrix}\right\} O_4$. Delffs hält sie für mit etwas Gerbsäure und Farbstoff verunreinigtes Morin.

Die Moringerbsäure ist ein hellgelbliches aus mikroskopischen durchsichtigen Nadeln bestehendes Pulver; sie schmeckt süsslich adstringirend, löst sich in 6,4 Thln. Wasser von 20° oder 2,14 Thln. siedendem Wasser, sie löst sich leichter in Weingeist und auch in Aether, ist unlöslich in Terpentinöl.

Die in der Mitte der Stämme von Gelbholz sich findenden schmutziggelben Massen von krystallinischem Bruch bestehen hauptsächlich aus unreiner Moringerbsäure; durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren zuletzt aus Salzsäure haltendem Wasser wird reine Moringerbsäure erhalten. Die beim Auskochen von Gelbholz mit Wasser nach dem Auskrystallisiren des Morins bleibenden Mutterlaugen geben beim Eindampfen auf Zusatz von Salzsäure Moringerbsäure, die aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt wird. Oder man löst die Krystalle in Wasser mit Zusatz von etwas Essigsäure und essigsaurem Blei, und scheidet dann das Blei mit Schwefelwasserstoff ab, wobei das Schwefelblei den Farbstoff mit niederreisst, das Filtrat giebt beim Abdampfen reine Moringerbsäure.

Die Moringerbsäure verliert erst bei 130° bis 140° das Krystallwasser und ist dann $C_{26}H_{10}O_{12}$; sie schmilzt bei 200° und zersetzt sich über 250°; bei der trocknen Destillation bilden sich hauptsächlich Brenzcatechin und Phenyloxydhydrat. Den Geruch nach letzterem Körper soll auch die wässerige Lösung von Moringerbsäure zeigen, wenn sie einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Mit verdünnter Schwefelsäure und Zink gekocht, wird die Lösung erst hochroth, dann weingelb und

---

[1]) Wagner, Journ. für prakt. Chemie. Bd. 51, S. 82; Bd. 52, S. 449; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 76, S. 347; Bd. 80, S. 315; Chem. Centralbl. 1851, S. 33, 385 u. 406; 1862, S. 399. Delffs: Jahresber. 1860, S. 278. Hlasiwetz und Pfaundler, Wien. akad. Bericht. Bd. 48, (2) S. 10; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 357; Journ. für prakt. Chemie. Bd. 94, S. 74; Jahresber. 1862, S. 501; 1863, S. 595; 1864, S. 558.

enthält nun neben Phloroglucin eine eigenthümliche Substanz, das Machromin (s. unten). Mit Wasser und Natriumamalgam zusammengebracht erleidet die Moringerbsäure Zersetzung, es entsteht Phloroglucin und ein amorpher, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Körper, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $C_{28}H_{12}O_{10}$ entspricht, der demnach aus der Protocatechusäure ($C_{14}H_6O_8$) durch Aufnahme von Wasserstoff und unter Abscheidung von Wasser entstanden sein kann. Dieser Körper wird durch Eisenchlorid grasgrün und auf Zusatz von kohlensaurem Natron roth gefärbt; er reducirt alkalische Kupferlösung und Silberlösung und giebt bei der trocknen Destillation Brenzcatechin.

Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt die Moringerbsäure unter Bildung von moderartigen Substanzen und Verbreitung des Geruchs nach Phenylalkohol; verdünnte Salzsäure giebt beim längeren Kochen Rufimorinsäure. Dasselbe Product scheidet sich beim Stehen der braungelben Lösung von Moringerbsäure in concentrirter Schwefelsäure ab. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet sie Oxypikrinsäure. Moringerbsäure entzündet sich beim Zusammenreiben mit Bleihyperoxyd; sie reducirt Quecksilberoxyd- und Kupferoxydsalze zu Oxydul, Silberoxyd und Goldchlorid unter Abscheidung von Metall. Wird sie mit Kalilauge eingedampft und vorsichtig erhitzt, so entstehen unter Aufnahme der Elemente des Wassers Protocatechusäure und Phloroglucin:

$$\underbrace{C_{26}H_{10}O_{12}}_{\text{Moringerbsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin}}$$

Beim Erhitzen der Moringerbsäure mit Essigsäurechlorid in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100°, entsteht Acetylmoringerbsäure: $C_{26}H_9(C_4H_3O_2)O_{12} + HO$, ein in Wasser unlösliches Oel.

Die Moringerbsäure löst sich in reinen und kohlensauren wässerigen Alkalien mit gelber Farbe; unter Absorption von Sauerstoff färbt die Lösung an der Luft sich rasch dunkelbraun. Die Gerbsäure zersetzt beim Kochen die kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure; sie fällt Brechweinstein gelbbraun, Zinnchlorür gelb, Eisenoxydul- oxyd- und Eisenoxydsalze schwarzgrün; sie wird durch Leimlösung vollständig gefällt.

Moringerbsaurer Kalk, $CaO \cdot 2\,C_{18}H_6O_8 + HO$ (nach Wagner); wird durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, die sich bildenden gelben Flocken werden in Weingeist gelöst und durch Wasser gefällt. Das Salz ist ein gelbes krystallinisches Pulver.

Moringerbsaures Bleioxyd, $4\,PbO \cdot 3\,C_{18}H_7O_9$ nach Wagner, $2\,PbO \cdot C_{26}H_9O_{11} + 4\,HO$ nach Hlasiwetz und Pfaundler. Das Salz wird beim Kochen von Moringerbsäure mit Bleioxydhydrat oder essigsaurem Bleioxyd als gelbes krystallinisches Pulver erhalten. Wird gelöste Moringerbsäure mit essigsaurem Blei gefällt und der Nieder-

schlag mit Wasser gekocht, so scheidet sich das Salz aus dem gelben Filtrat in Krystallblättchen ab, während der ungelöste Theil des Salzes auch krystallinisch geworden und dann in Wasser fast unlöslich ist.

Machromin.

Von Hlasiwetz und Pfaundler dargestelltes Zersetzungsproduct der Moringerbsäure. — Zusammensetzung: $C_{28}H_{10}O_{10}$.

Da es aus der Moringerbsäure neben Phloroglucin entsteht, so kann es als Zersetzungsproduct der Protocatechusäure angesehen werden, und wird sich dann durch Aufnahme von Wasserstoff bilden:

$$2\,C_{14}H_6O_8 + 4\,H = C_{28}H_{10}O_{10} + 6\,HO.$$

Aus fertig gebildeter Protocatechusäure es darzustellen, ist nicht gelungen.

Das Machromin bildet eine farblose Masse, aus mikroskopischen durchsichtigen Krystallnadeln bestehend, die sich sehr schwer in Wasser und Weingeist, etwas leichter in Aether lösen.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man Moringerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Zink, versetzt die weingelbe Lösung mit $^1/_3$ Vol. Alkohol und schüttelt mit Aether, verdampft die Aetherlösung und fällt den Rückstand nach Zusatz von Wasser mit essigsaurem Blei, wobei Phloroglucin in Lösung bleibt; der Bleiniederschlag wird bei möglichstem Luftabschluss abgewaschen, in heissem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt: das Schwefelblei wird mit verdünntem Alkohol ausgezogen und das Filtrat im Vacuum verdampft; die so erhaltene Krystallmasse wird wiederholt aus siedendem Branntwein umkrystallisirt.

Das krystallisirte Machromin färbt sich an Luft und Licht, besonders in der Wärme leicht blau; die heiss bereitete wässerige Lösung färbt sich an der Luft veilchenblau, worauf Salzsäure einen amorphen indigblauen Körper abscheidet. Das Machromin löst sich in concentrirter Schwefelsäure; die zuerst röthliche Lösung wird bald gelb und beim Erwärmen smaragdgrün, danach beim Uebersättigen mit Alkali violett. Die mit Ammoniak oder reinem Kali versetzte Lösung von Machromin färbt sich an der Luft bald blau; Eisenschlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung des Machromins zuerst violett, dann tiefblau; der in dieser Lösung enthaltene blaue Körper hat fast die gleiche Zusammensetzung wie das Machromin, durch Behandlung mit Zink und Säure oder mit Natriumamalgam wird er wieder zu Machromin reducirt. Die alkalische Kupferlösung oder ammoniakalische Silberlösung wird durch Machromin reducirt.

Rufimorinsäure.

Zersetzungsproduct der Moringerbsäure [1]). — Zusammensetzung: $C_{16}H_7O_9$; die zuerst ausgesprochene Vermuthung, dieser Körper könne mit der Carminsäure identisch sein, ist von Wagner selbst als unbegründet zurückgenommen. Bolley hat die abweichenden Reactionen beider Säuren gezeigt.

Die Rufimorinsäure ist zerrieben ein rothes Pulver, das sich wenig in reinem Wasser, leicht nach Zusatz von wenig Ammoniak löst; sie ist leicht in Weingeist, aber wenig in Aether löslich. Zur Darstellung der Rufimoringerbsäure wird Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben; die nach längerem Stehen abgeschiedene rothe Masse wird mit kaltem Wasser abgewaschen und in kochendem Weingeist gelöst; nach dem Verdunsten des meisten Alkohols wird das Filtrat in überschüssiges Wasser gegossen, worauf man die voluminösen rothen Flocken mit Wasser abwäscht, auspresst und in der Kälte trocknet.

Die Rufimorinsäure giebt bei der trocknen Destillation Brenzcatechin; beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Oxypikrinsäure, beim Erhitzen mit Alkalien zuerst Moringerbsäure und dann Zersetzungsproducte der letzteren. Sie löst sich in Salzsäure und in concentrirter Schwefelsäure, und wird aus dieser Lösung durch Wasser nicht wieder vollständig gefällt. Sie löst sich in Alkalien mit weinrother Farbe, die Lösungen entfärben sich an der Luft langsam; die gelösten Alkalisalze fällen die Barytsalze, Thonerdesalze, Bleisalze und Quecksilberoxydulsalze meistens als schmutzigrothe oder braunrothe Niederschläge, die, weil missfarbig, für die Färberei unbrauchbar sind; Rufimorinsäure färbt Eisenchlorid grün ohne es zu fällen, und fällt Silbersalze nicht.

Rufimorinsaures Bleioxyd, wahrscheinlich $2\,PbO\,.\,C_{16}H_7O_9$, ist ein dunkel scharlachrother, nach Bolley schmutzigrother Niederschlag, der sich in Essigsäure wie in Kalilauge löst.

Rufimorinsaures Kupferoxyd, wahrscheinlich $3\,CuO\,.\,2\,C_{16}H_7O_9$, wird aus essigsaurem Kupfer in braunrothen Flocken gefällt.

Morin.

Morinsäure [2]). Ein farbloser im Gelbholz enthaltener Körper, von Chevreul zuerst dargestellt, danach von Wagner, später von

---

[1]) Wagner, Journ. für prakt. Chem. Bd. 52, S. 462; Bd. 91, S. 505; Chem. Centralbl. 1864, S. 989. Bolley, Ebendas. 1864, S, 989; Journ. für prakt. Chem. Bd. 91, S. 242.

[2]) Chevreul, Journ. de chim. med. Bd. 6, S. 158. Wagner, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 51, S. 82; Bd. 52, S. 449; Chem. Centralbl. 1851, S. 33, 385 u. 406; 1862 S. 399; Jahresber. 1862, S. 501; 1861 S. 594; 1864 S. 556. Hlasiwetz und Pfaundler, Wien. Akad. Ber. Bd. 48 (2). S. 10; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 352; Journ. für prakt. Chemie Bd. 94, S. 65; Jahresber. 1862, S. 501; 1863, S. 594; 1864, S. 557.

Hlasiwetz und Pfaundler genau untersucht. — Zusammensetzung: nach Wagner $C_{18}H_8O_{10}$ und demnach isomer mit Moringerbsäure; nach Hlasiwetz und Pfaundler $C_{24}H_8O_{10} + 2HO$; bei 200° getrocknet $C_{24}H_8O_{10}$; nach Delffs $C_{14}H_7O_8$.

Die Morinsäure bildet ein weisses krystallinisches Pulver, aus schwachem Alkohol krystallisirt, mehrere Linien lange glänzende Nadeln, von schwach bitterem Geschmack; sie löst sich in 4000 Thln. kaltem und etwa 1100 Thln. kochendem Wasser, leicht in Weingeist und auch in Aether (nach Hlasiwetz und Pfaundler schwer in Aether); sie ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen.

Zur Darstellung des Morins kocht man Gelbholz mit Wasser aus, und dampft die Lösung bis auf weniger als das Gewicht des angewandten Holzes ein; der beim längeren Stehen sich abscheidende gelbe Satz wird in kochendem Weingeist gelöst, und das Filtrat mit überschüssigem Wasser gemengt; es scheidet sich Morinkalk ab, der durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt wird; der reine trockne Niederschlag wird dann unter Zusatz von 0,12 Thln. seines Gewichts krystallisirter Oxalsäure in Weingeist gelöst, das Filtrat mit Wasser gemengt, und der Niederschlag durch nochmalige Behandlung mit Weingeist und Wasser oder durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt und zuletzt bei Abschluss der Luft getrocknet.

Das krystallisirte Morin verliert sein Krystallwasser bei 100° bis 120° erst nach längerer Zeit vollständig, leichter bei 180° bis 200°. Es zersetzt sich unter theilweiser Sublimation erst bei 300°, wobei Brenzcatechusäure und Phenylalkohol entstehen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, wobei sich ein Geruch nach Castoreum zeigt; beim Erhitzen der Lösung wird Phenylalkohol erhalten. Mit starker Salpetersäure erhitzt giebt es Oxypikrinsäure. Mit Brom zusammengerieben bildet sich Brommorin, $C_{24}H_7Br_3O_{12}$, welches aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Mit Kalihydrat geschmolzen wird Morin zerlegt unter Bildung von Phloroglucin und etwas Oxalsäure. Die saure wässerige Lösung von Morin wird durch Einwirkung von Natriumamalgam zuerst blau, dann grün, zuletzt gelb, sie enthält dann Phloroglucin. Die saure alkoholische Lösung färbt sich durch Natriumamalgam zuerst roth, sie enthält dann Isomorin; nach dem Verschwinden der rothen Farbe enthält die Lösung wieder Phloroglucin. Das rothe Isomorin geht beim Erhitzen der alkoholischen Lösung schon für sich, leichter bei Zusatz von etwas Alkali wieder in Morin über.

Das Morin reducirt alkalische Kupferlösung beim Erwärmen unter Abscheidung von Oxydul, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Abscheidung von Metall.

Trocknes Morin absorbirt an der Luft leicht Ammoniak und färbt sich dadurch gelb; im trocknen Ammoniakgas färbt es sich intensiv gelb und nimmt um 12,3 Proc. an Gewicht zu; es löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen

durch Säuren wieder gefällt. Die alkalischen Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich dann gelbbraun. Es fällt die Eisenoxydulsalze olivengrün, die Eisenoxydsalze nach Wagner granatroth, nach Hlasiwetz tief olivengrün, Zinnchlorür citrongelb, Alaunlösung nach Zusatz von Ammoniak hellgelb.

Morin-Kali, $KO . C_{24}H_9O_{11}$, krystallisirt aus der warmen Lösung von Morin in kohlensaurem Kali in gelben, nach dem Trocknen grünlich braunen Nadeln, die sich nur aus einer Lösung von kohlensaurem Kali umkrystallisiren lassen.

Morin-Natron verhält sich wie das Kalisalz.

Morin-Kalk, $CaO . C_{36}H_{12}O_{16} + HO$ nach Wagner, scheidet sich aus dem Gelbholzdecoct ab und krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Krystallen.

Durch Fällen von Morin-Kali mit Chlorcalcium entsteht ein gelber Niederschlag. $CaO . C_{24}H_9O_{11}$ (Hlasiwetz).

Morin-Zinkoxyd, $ZnO . C_{24}H_9O_{11}$, bildet sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Morin mit Zink und etwas Schwefelsäure in citrongelben Nadeln, die sich in heissem Alkohol, aber nicht in Wasser lösen.

Morin-Bleioxyd. Morin mit essigsaurem Blei in weingeistiger Lösung zusammengebracht, giebt einen hellgelben Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung.

Chinagerbsäure [1]).

Die Chinarinden enthalten neben verschiedenen anderen Säuren Chinasäure u. s. w., auch Gerbstoff; ob in den verschiedenen Rinden überall der gleiche Gerbstoff sich findet, lässt sich bei der unvollständigen Kenntniss dieser Stoffe nicht sagen.

Nach Reichardt ist die Chinagerbsäure in den verschiedenen Rinden in sehr ungleicher Menge enthalten, während die Huanocorinde nur 0,5 davon enthält, führt die rothe Chinarinde etwa 3,2 Proc. Gerbstoff.

Die Chinagerbsäure ist eine hellgelbe zerreibliche hygroskopische Substanz, die sich auch in Weingeist und Aether löst.

Zur Darstellung wird die Abkochung von Chinarinde zuerst mit etwas gebrannter Magnesia versetzt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und der ausgewaschene Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält unreine Gerbsäure, sie wird mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in Essigsäure gelöst und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wird in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt;

[1]) Berzelius, Lehrb. der Chemie 5te Aufl., Bd. IV, S. 467. Schwarz, Wien. Akad. Berichte Bd. 7, S. 247; Journ. für prakt. Chemie Bd. 56, S. 77. Reichardt, Die chemischen Bestandtheile der Chinarinden. Braunschweig 1855. Schwetzschke u. Sohn.

aus dem Filtrat entfernt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch etwas Bleizuckerlösung und dampft dann im Vacuum über Schwefelsäure neben einem befeuchteten Gemenge von Kalk und Eisenvitriol ab.

Der Chinagerbstoff färbt sich schon bei 100° allmälig dunkelroth unter Bildung eines rothbraunen Harzes; bei der trocknen Destillation bildet sich Phenylsäure und Brenzcatechin. Die wässerige Lösung der Chinagerbsäure absorbirt für sich, wie nach Zusatz von Alkali rasch Sauerstoff und besonders in der Wärme unter Bildung von Chinaroth (s. unten). Concentrirte Salzsäure scheidet in der Siedhitze ein rothes Zersetzungsproduct ab, das sich in wässerigen Alkalien mit grüner Farbe löst. Concentrirte wässerige Lösungen der Gerbsäure werden durch concentrirte Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag ist in Wasser löslich. Die Chinagerbsäure verbindet sich mit den Basen zu leicht veränderlichen Salzen; sie fällt die Eisenoxydsalze dunkelgrün, Brechweinstein graugelb; gegen Leim, Eiweiss, Stärke und organische Basen verhält sie sich wie die Gallusgerbsäure.

Die Chinagerbsäure ist in dem Chinaextract und der Chinatinctur der Pharmokopöen erhalten; in ihrer leichten Veränderlichkeit verhält sie sich ähnlich wie Pyrogallussäure und könnte wie diese verwendet werden.

Chinaroth. Ein in den Chinarinden allgemein vorkommender Bestandtheil [1]), wahrscheinlich Zersetzungsproduct der Chinagerbsäure; findet sich in den meisten Rinden zu 1 bis 2 Proc., in der *China rubra* über 4 Proc. — Zusammensetzung nach Schwarz $C_{12}H_7O_7$, nach Boissenot $C_{14}H_8O_{10}$.

Das Chinaroth ist eine amorphe chokoladebraune, dunkel- oder rothbraune Masse, es ist kaum löslich in Wasser, löst sich leicht mit rothbrauner Farbe in Alkohol und Aether, in alkalischen Flüssigkeiten und in concentrirter Essigsäure.

Das Chinaroth wird aus der Chinarinde durch Ausziehen mit Alkohol unter Zusatz von Salzsäure oder durch Ausziehen mit wässerigem Ammoniak oder durch Auskochen mit Kalkmilch erhalten. Zur Darstellung wird die mit Wasser ausgekochte Königschinarinde mit Ammoniak ausgezogen, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag nach dem Abwaschen mit Kalkmilch gekocht, wobei chinovasaurer Kalk sich löst, während Chinaroth mit Kalk ungelöst zurückbleibt; durch Auswaschen mit Wasser und Salzsäure, Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, Lösen des Rückstandes in Alkohol und Verdampfen des Filtrats zur Trockne wird das Chinaroth rein erhalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung einer reichlichen Menge schön rother Dämpfe; das Destillat enthält neben Pyrogallussäure (?) eine carminrothe

---

[1]) Berzelius, Lehrb. 5te Aufl., Bd. 4, S. 469. Pellétier et Caventou, Annal. de chim. et de phys. (2) Bd. 15, S. 315. Schwarz, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 332. Boissenot, Journ. de pharm. (3) Bd. 25, S. 199.

aromatisch riechende Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist.

Chinovagerbsäure. Eine bis jetzt aus der *China nova Surinamensis*, vielleicht auch in anderen Rinden vorkommende Gerbsäure, von Hlasiwetz untersucht; nach ihm $2HO \cdot C_{28}H_{16}O_{14}$, demnach mit der Caffeegerbsäure isomer.

Die Chinovagerbsäure ist ein amorphes gelbliches Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Zur Darstellung der Säure wird das Decoct der Rinde zuerst mit Bleizucker und danach das Filtrat fractionirt mit Bleiessig gefällt; nachdem zuerst Chinovabitter und andere fremden Stoffe abgeschieden sind, fällt später isabellfarbenes chinovagerbsaures Blei, welches in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird; die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung versetzt und nach dem Filtriren mit Alkohol gefällt, giebt chinovagerbsaures Blei; durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats in einem Strom von Kohlensäure wird die reine Gerbsäure dargestellt.

Die Chinovagerbsäure wird beim Erhitzen zersetzt; sie oxydirt sich in Wasser gelöst leicht an der Luft, rascher noch bei Zusatz von Alkali, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich eine die alkalische Kupferlösung leicht reducirende Substanz; die wässerige Lösung geht bei 15° auch schnell in Gährung über; vielleicht zerfällt die Chinovagerbsäure in Chinovaroth und in ein Kohlehydrat:

$$3(C_{28}H_{16}O_{14}) = 3(C_{24}H_{12}O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Kupferoxydhydrat bildet mit Chinovagerbsäure unter Zersetzung das Kupferoxydulsalz einer Säure, $C_{28}H_{16}O_{18}$. Silber- und Goldsalze werden leicht reducirt.

Die Chinovagerbsäure giebt mit den Alkalien leicht lösliche an der Luft sich schnell oxydirende Salze; die Säure färbt Eisenoxydsalze intensiv dunkelgrün, sie fällt weder Brechweinstein noch Leimlösung, ist danach eigentlich keine Gerbsäure.

Chinovaroth. Das in der *China nova*, vielleicht auch in der *China rubra* enthaltene Chinaroth. — Zusammensetzung nach Hlasiwetz: $C_{24}H_{12}O_{10}$. Hlasiwetz vermuthet, es sei ein Zersetzungsproduct der Chinovagerbsäure.

Das Chinovaroth ist eine harzartige glänzende schwarze Masse, die ein dunkelrothes Pulver giebt; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether oder alkalischen Flüssigkeiten.

Das Chinovaroth fällt aus dem wässerigen oder alkoholischen Auszug der *China nova* mit Bleizucker zuerst nieder; oder kann aus der Rinde durch Ammoniak ausgezogen und durch Salzsäure gefällt werden. Es unterscheidet sich von der Chinovagerbsäure dadurch, dass Eisenchlorid keine merkliche Färbung hervorbringt.

Chinovin. Chinovabitter, Chinovasäure, *Acide Chinovique* (von Pellétier und Caventou), Esenbeckin, Chiococcasäure (?), $C_{38}H_{30}O_{10}$ nach Schnedermann; $C_{60}H_{48}O_{16}$ nach Hlasiwetz, der es als einen den Glucosiden ähnlichen Körper erkannte. Dieser Körper findet sich in der *China nova* und in den meisten echten Chinarinden (Winckler), auch in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Buchner); es entsteht durch Zersetzung der Caincasäure (Hlasiwetz) und durch Spaltung des Saponin (Rochleder und Schwarz).

Das Chinovabitter ist eine amorphe gummiartige Masse, zerrieben ein weisses Pulver von stark bitterm Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Schnedermann zieht Königschinarinde zuerst einmal mit Wasser aus, kocht den Rückstand mit Kalkmilch, und fällt das Filtrat mit Salzsäure; die so erhaltenen braunen Flocken werden mit Ammoniak oder Kalkmilch gelöst, durch Thierkohle entfärbt und mit Salzsäure in der Wärme wieder gefällt. Das Chinovabitter wird dann mit 60procentigem warmem Weingeist ausgezogen und das Filtrat durch Wasser wieder gefällt.

Das Chinovin wird durch Erhitzen zersetzt, es giebt bei der trocknen Destillation saures Wasser, welches Silber- und Quecksilbersalze leicht reducirt, und ein dickflüssiges Oel. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; concentrirte Salpetersäure greift es schwer an; Salzsäure zersetzt es in alkoholischer Lösung in Chinovasäure und eine zuckerartige Substanz, $C_{12}H_{12}O_{10}$, also von der Zusammensetzung des Mannitans. Das Chinovin löst sich leicht in wässerigen Alkalien und Erdalkalien, und bildet damit amorphe in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen, die bitter schmecken und alkalisch reagiren; die durch Doppelzersetzung mit den Metallsalzen resultirenden Niederschläge sind nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Chinovasäure. Von Hlasiwetz durch Zersetzung des Chinovins dargestellt. — Zusammensetzung: $C_{48}H_{38}O_8$.

Die Chinovasäure bildet farblose rhombische Krystalle, die oft zu körnigen Gruppen verwachsen sind; sie ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, selbst in siedendem Alkohol und in Aether ziemlich schwer löslich, unlöslich auch in Chloroform. Die alkoholische Lösung polarisirt rechts.

Wird in eine alkoholische Lösung des Chinovins Salzsäuregas geleitet, so scheidet sich Chinovasäure als Krystallpulver aus, welches aus kochendem starkem Alkohol umzukrystallisiren ist:

$$C_{60}H_{48}O_{16} + 2HO = C_{48}H_{38}O_8 + C_{12}H_{12}O_{10}.$$

Die Chinovasäure giebt bei der trocknen Destillation zuerst ein terpentinartiges, später ein dickflüssiges Oel; mit Kalk destillirt giebt es Metaceton. Concentrirte Schwefelsäure löst die Chinovasäure, Wasser scheidet sie unverändert ab; auch concentrirte Salzsäure und selbst

kochende Salpetersäure zersetzt sie nicht. Durch Phosphorchlorid wird sie beim Erhitzen zersetzt.

Die Chinovasäure löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien; die Lösungen schmecken sehr bitter, Säuren fällen gallertartige allmälig pulverig werdende Säure. Chinovasäure färbt Eisenchlorid nicht.

Chinovasaures Kali, $2\,KO\,.\,C_{48}H_{36}O_6$, wird aus der Lösung der Säure in Ammoniak durch Kalilauge als Gallerte gefällt. Chinovasaurer Baryt und Strontian werden durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit den Chlormetallen als gallertartige Niederschläge erhalten. Das basische Kupfersalz ist $2\,CuO\,.\,C_{48}H_{36}O_6 + 6\,(CuO\,.\,HO) + 10\,HO$. Das Silbersalz verändert sich äusserst leicht am Lichte.

Eichengerbsäure.

Die in der Eichenrinde enthaltene Gerbsäure ist noch nicht rein dargestellt, daher nicht näher bekannt. Berzelius hielt sie für identisch mit dem Gerbstoff der Galläpfel; Stenhouse machte zuerst darauf aufmerksam, dass sie davon verschieden sei, indem der Eichengerbstoff bei der trocknen Destillation Brenzcatechin, nicht wie die Gallusgerbsäure Pyrogallussäure giebt; auch das Verhalten beider Körper bei Gährung und bei Einwirkung verdünnter Säuren ist verschieden, indem der Eichengerbstoff sich hierbei nicht spaltet, wie Gallusgerbstoff. Durch fractionirte Fällung der rohen Eichengerbsäure mit gelatinösem Thonerdehydrat lassen sich die färbenden Stoffe zuerst abscheiden; der Rückstand hinterlässt beim Abdampfen eine amorphe Masse; ob das reine Gerbsäure ist, lässt sich nicht bestimmen. Durch fractionirte Fällung von Eichenrindenauszug mit Bleizucker wird zuletzt ein lehmfarbiger Niederschlag erhalten, $3\,PbO\,.\,C_{28}H_{30}O_{30}$, von dem es ebenfalls zweifelhaft ist, ob die darin enthaltene Säure reine Gerbsäure ist.

Die Eichengerbsäure fällt die organischen Basen, auch Leim, und verbindet sich leicht mit der thierischen Haut; die Verbindung dieser Gerbsäure mit Leim fault nicht so leicht wie die entsprechende Verbindung der Galläpfelgerbsäure. Nach Wagner[1]) ist der mit Cinchoninlösung in Eichenrindenabkochung hervorgebrachte Niederschlag $C_{40}H_{24}N_2O_2 + 2\,C_{28}H_{16}O_{16}$; er benutzt daher eine titrirte angesäuerte Lösung von neutralem Cinchoninsulfat ($C_{40}H_{24}N_2O_2\,.\,HO\,.\,SO_3 + 2\,HO$), welche im Liter 4,523 Grm. dieses Salzes enthält, zur Bestimmung der Gerbsäure in der Eichenrinde; 1 C. C. der angegebenen Lösung entspricht dann 0,010 Grm. Eichengerbsäure; wenn man die Cinchoninlösung durch Zusatz von etwas Rosanilinsalz röthlich färbt, so lässt sich die Ausfällung aller Gerbsäure dadurch erkennen, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit röthlich erscheint. Der Gehalt der Eichengerbsäure lässt sich auch durch Titriren mit Leimlösung, Brechweinstein,

[1]) Fresenius, Analyt. Zeitschr. 1866, S. 9.

Chamäleonlösung u. s. w. bestimmen; natürlich kann aber derselbe Titer nicht für verschiedenartige Gerbsäuren gelten, daher nicht für die Gallusgerbsäure und zugleich für Eichengerbsäure; dagegen lässt sich z. B. der relative Gehalt verschiedener Eichenrinden durch die genannten Lösungen bestimmen [1]).

Caffeegerbsäure,

Caffeesäure, Caffeinsäure, Chlorogensäure [2]). Dieser Körper ist zuerst von Pfaff dargestellt, dann von Payen, besonders von Rochleder untersucht. — Zusammensetzung nach Payen: $C_{28}H_{16}O_{14}$, die Formel bestätigt Rochleder, nachdem er zuerst die Formel $C_{16}H_9O_8$ aufgestellt hatte; Gerhardt [3]) gab die Formel $C_{70}H_{38}O_{34}$ (vielleicht homolog mit Gallusgerbsäure). Ihre Zusammensetzung ist nach Hlasiwetz wahrscheinlich $C_{30}H_{18}O_{16}$; sie ist ein Glucosid der Säure $C_{18}H_8O_8$, welche er Caffeesäure nennt.

Die Caffeegerbsäure findet sich in den Caffeebohnen, welche nach Pfaff 3 bis 5 Proc. dieser Säure enthalten, an Kalk und Magnesia gebunden; sie findet sich auch in den Caffeeblättern (Stenhouse), nach Rochleder auch im Paraguaythee (den Blättern von *Ilex paraguayensis*), und in der Caincawurzel (von *Chiococca racemosa*); nach Graham, Stenhouse und Campbell ist die Säure des Paraguaythee der Caffeesäure ähnlich, aber nicht damit identisch. Da die Säure weder Leim noch Brechweinstein fällt, so ist sie nicht ein eigentlicher Gerbstoff, Stenhouse nennt sie daher Caffeesäure [4]), indem sie sich der Chinasäure anschliesst, da sie wie diese durch Zersetzung Chinon giebt.

Die Caffeegerbsäure wird durch Abdampfen der Lösung schwierig in warzenförmigen Krystallen, meistens als eine spröde Masse erhalten, die zerrieben ein gelblichweisses Pulver giebt; sie schmeckt zusammenziehend, röthet Lackmus und löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol.

Zur Darstellung der Caffeegerbsäure werden die getrockneten und dann mit Aether extrahirten Caffeebohnen mit 40procentigem Weingeist ausgekocht; dieser Auszug wird nach Zusatz von Wasser zur Abscheidung des

---

[1]) Eine Zusammenstellung und Kritik der verschiedenen Gerbstoff-Bestimmungsmethoden s. Fresenius' Analyt. Zeitschr. 1866, S. 1.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 142, S. 220. — [3]) Traité de chim. organ. Bd. 3, S. 886. Paris 1854. Pfaff, Schweigg. Journ. für prakt. Chem. und Phys. Bd. 61, S. 487; Bd. 62, S. 31. Payen, Compt. rend. Bd. 22, S. 724; Bd. 23, S. 8 u. 244; Annales de chim. et de phys. (3) Bd. 26, S. 108. Rochleder, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 59, S. 300; Bd. 63, S. 193; Bd. 66, S. 35; Bd. 82, S. 196. Rochleder u. Hlasiwetz, Ebendas. Bd. 76. S. 338. Graham, Stenhouse u. Campbell, Chem. Soc. Quart. Journ. Bd. 9, S. 33; Journ. für prakt. Chem. Bd. 69, S. 186. Stenhouse, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 89, S. 244; Jahresbericht 1854, S. 660. — [4]) Pfaff hatte in den Caffeebohnen neben Caffeegerbsäure noch eine eigenthümliche „aromatische Caffeesäure" angenommen, welche beim Rösten das bekannte Aroma entwickele; Rochleder (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 63, S. 199) fand ausser Caffeegerbsäure nur eine sehr geringe Menge Citronsäure,

Fettes mit ein wenig Bleizucker versetzt, das Filtrat damit ausgefällt und der rein gelbe Niederschlag, nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, hierauf die Flüssigkeit zur Trockne verdampft.

In ähnlicher Weise wird die Säure aus dem Paraguaythee oder aus der Caincawurzel erhalten. Durch Lösen in Wasser und wiederholte fractionirte Fällung mit Bleizucker wird die Caffeegerbsäure rein erhalten.

Diese Säure schmilzt beim Erhitzen und verkohlt unter Verbreitung eines starken Geruchs nach gerösteten Caffeebohnen. Bei der trocknen Destillation wird neben Wasser ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel erhalten, nach Rochleder Brenzcatechin, was Graham, Stenhouse und Campbell bestreiten.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Säure unter stürmischer Gasentwickelung; verdünnte Salpetersäure giebt damit Oxalsäure und viel Blausäure. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt giebt Caffeesäure Chinon und Ameisensäure. Mit doppelt-chromsaurem Kali färbt sie sich dunkel, und es scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Essigsäure braune gelatinöse Flocken ab, nach v. Payr[1]): $2\,Cr_2O_3 . C_{42}H_{30}O_{39}$.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Caffeegerbsäure mit blutrother Farbe. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zersetzt sie sich sehr langsam und bildet an der Luft Viridinsäure. Durch Erhitzen mit Kalilauge giebt die Caffeegerbsäure nach Hlasiwetz neben Zucker Kaffeesäure, die bei stärkerem Erhitzen mit Kali unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Protocatechusäure sich zersetzt.

Eine alkalische Lösung der Säure absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff und färbt sich dunkel; die Lösung enthält je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Producte, welche aus der mit Essigsäure neutralisirten Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt werden können; die Zusammensetzung der an Blei gebundenen Substanz war bei verschieden langer Einwirkung: $C_{12}H_6O_5$; $C_{12}H_5O_6$; $C_{12}H_4O_7$; man sieht, dass der Gehalt an Sauerstoff steigt nach der Länge der Einwirkung der Luft.

Die wässerige Lösung von Caffeegerbsäure absorbirt in Berührung mit Ammoniak leicht Sauerstoff, wobei sich durch Oxydation die ihrer Farbe nach benannte Viridinsäure bildet, $C_{28}H_{14}O_{16}$, welche also aus der Caffeegerbsäure durch Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser gebildet wäre. Die gelbliche Lösung der Caffeegerbsäure färbt sich durch Oxydation zuerst rothbraun, dann blaugrün; die mit Essigsäure übersättigte Flüssigkeit wird braun, und auf Zusatz von Weingeist scheiden sich schwarze humusartige Flocken ab; das Filtrat wird mit Bleizucker gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Auch unter Einfluss von Kalk oder Baryt geht die Caffeegerbsäure an der Luft in Viridinsäure über. Die Viridinsäure

[1]) Chem. Centralbl. 1858, S. 75.

ist eine braune amorphe, leicht in Weingeist lösliche Masse, die sich auf Zusatz von Alkalien sogleich dunkelgrün färbt, daher der Name. Das Barytsalz, $4\,BaO\,.\,C_{28}H_{12}O_{14} + 4\,HO$, ist dunkelgrün, unlöslich in Wasser. Viridinsaurer Kalk soll in den Caffeebohnen enthalten sein. Viridinsaures Bleioxyd, $2\,PbO\,.\,C_{28}H_{12}O_{14}$, ist ein grünlich blauer Niederschlag.

In Berührung mit gelöstem Kalkbicarbonat entsteht in verdünnten Lösungen von Caffeegerbsäure neben Viridinsäure ein unlöslicher violett schwarzer Körper. Caffeegerbsäure reducirt Silberlösung schon in der Kälte, beim Erwärmen bildet sich ein Metallspiegel.

Die Caffeegerbsäure bildet mit den Alkalien und den Erdalkalien lösliche Salze; diese färben sich an der Luft durch Oxydation schnell dunkel; die Säure färbt die Eisenoxydsalze grün, mit Eisenoxydulsalzen giebt sie auf Zusatz von Ammoniak einen schwarzen in Essigsäure mit grüner Farbe löslichen Niederschlag; sie fällt Chinin und Cinchonin, aber nicht Brechweinstein und Leim. Sie ist eine schwache Säure und verbindet sich mit den Basen ohne Abscheidung von Wasser in sehr veränderlichen Verhältnissen.

Durch Fällen von Caffeegerbsäure mit Bleisalz werden gelbe Niederschläge von sehr wechselnder Zusammensetzung erhalten, auf $C_{28}H_{16}O_{14}$ von 1 bis nahe 4 Aeq. Bleioxyd enthaltend. Kupfersalze geben mit Caffeegerbsäure in basischen Lösungen grüne, in sauren Lösungen graue Niederschläge.

Die beständigste Verbindung dieser Säure ist ein Caffein-Kali-Doppelsalz (*Sel naturel du café*) von Payen, welches in den Caffeebohnen fertig gebildet enthalten (zu 3,5 bis 5 Proc.) und von Payen zuerst daraus dargestellt ist; dieselbe enthält nach ihm 7,5 Kali, 29,0 Caffein und 63,5 Caffeegerbsäure, d. i. 1 Aeq. Kali auf 1 Aeq. Caffein; die Menge der Caffeegerbsäure entspricht aber nicht einem einfachen Verhältniss. Zur Darstellung dieser Verbindung werden Caffeebohnen, welche durch Aether entfettet sind, mit 60procentigem Weingeist ausgezogen, die zum Syrup verdampften Lösungen werden mit dem dreifachen Volum 85procentigem Alkohol vermischt; die sich hierbei abscheidende leichtere Schicht wird abgenommen, und der beim Abdampfen bleibende Rückstand in 90procentigem Weingeist gelöst; nach mehrtägigem Stehen der Lösung scheidet sich das Doppelsalz in körnigen Krystallen ab, die mit starkem Alkohol abgewaschen und dann aus 60procentigem Alkohol umkrystallisirt werden.

Diese Verbindung bildet feine weisse, halbkugelförmig gruppirte Nadeln; sie ist fast unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in schwachem Alkohol, noch leichter in Wasser, die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten krystallinisch; die wässerige Lösung färbt sich rasch an der Luft zuerst gelb, dann grünlich braun. Beim Reiben wird das Salz stark elektrisch; bei 185° schmilzt es und färbt sich unter Aufblähen gelb; bei 230° färbt es sich braun unter Entwickelung von Caffeindämpfen, bei noch höherer Temperatur wird es dunkel-

braun, entwickelt ammoniakalische Dämpfe und hat jetzt vielleicht ein 20mal so grosses Volum als die Krystalle hatten. Es soll die Zersetzung dieses in der Zellensubstanz des Perisperms enthaltenen Doppelsalzes besonders die Ursache des Aufblähens der Caffeebohnen beim Rösten sein.

Das Doppelsalz wird durch Basen oder Säuren beim Erhitzen leicht zersetzt, es reducirt die Silbersalze; mit Bleisalz giebt es einen gelben Niederschlag von caffeesaurem Blei.

Boheasäure.

Eine in kleiner Menge in den Theeblättern (von *Thea Bohea*) neben Gerbsäure (Gallusgerbsäure?) enthaltene Säure [1]), vielleicht der Gallussäure verwandt. Von Rochleder dargestellt und untersucht, nach ihm $2\,HO\,.\,C_{14}H_8O_{10}$. Sie stellt eine amorphe gepulvert blassgelbe Masse dar, die sehr hygroskopisch ist und selbst zerfliesst, sich auch leicht in Weingeist löst.

Zur Darstellung der Boheasäure wird aus den Theeabkochungen die Gerbsäure zuerst mit Bleizucker gefällt; nachdem durch längeres Stehen sich alle Gerbsäure abgeschieden hat, wird aus dem Filtrat durch Ammoniak boheasaures Blei gefällt, aus welchem, in absolutem Alkohol vertheilt, durch Schwefelwasserstoff die Boheasäure abgeschieden und durch Abdampfen im Vacuum erhalten wird.

Die Boheasäure schmilzt schon bei 100° zu einer harzartigen Masse, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich, bei der trocknen Destillation bildet sich ein nach Essigsäure riechendes Destillat, welches die Eisenoxydsalze schwarz färbt. Die gelöste Boheasäure färbt sich an der Luft rasch, besonders in der Wärme, so dass sie sich nicht ohne Zersetzung verdampfen lässt.

Die Boheasäure färbt Eisensalze braun, ohne sie zu fällen. Ein Barytsalz, $2\,BaO\,.\,C_{14}H_{10}O_{12}$, wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Zusatz von Barytwasser gefällt.

Boheasäure mit Bleizucker in alkoholischer Löung gefällt, giebt ein grauweisses Bleisalz, $2\,PbO\,.\,C_{14}H_{10}O_{12}$; in Wasser gelöste Säure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung gefällt, giebt einen gelben Niederschlag, $4\,PbO\,.\,C_{14}H_8O_{10}$.

Anhang zu Gerbsäuren.

Es sind aus vielen Pflanzen den Gerbsäuren ähnliche Substanzen abgeschieden und als eigenthümliche Körper mit besonderen Namen belegt, obgleich sie meistens noch nicht rein dargestellt, und auch noch nicht

[1]) Rochleder, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 63, S. 202; Bd. 71, S. 10.

genauer untersucht sind; sie färben die Eisenoxydsalze; einige fällen Leim, andere nicht.

Ratanhiagerbsäure[1]) findet sich in der Ratanhiawurzel; sie färbt die Eisenoxydsalze dunkelgrün, fällt Leim, aber nicht Brechweinstein; beim Erhitzen mit Säuren soll sich neben Ratanhiaroth ($C_{24}H_{12}O_6$) ein zuckerartiger Körper bilden; das Bleisalz der Ratanhiagerbsäure soll $2\,PbO\,.\,C_{54}H_{23}O_{23}$ sein.

Kinogerbsäure. Das afrikanische Kinogummi, das Extract von *Pterocarpus erinaceus*, soll sich schwierig in kaltem, leichter in siedendem Wasser lösen; die Kinogerbsäure wird durch Schwefelsäure gefällt und giebt bei der trocknen Destillation keine Pyrogallussäure. In wässeriger Lösung oxydirt sie sich zu harzartigem Kinoroth[2]).

Pinusgerbsäuren. Aus den Nadeln und der Rinde von *Pinus sylvestris* sind folgende Säuren dargestellt:

Pinitannsäure. In den Nadeln von *Pinus sylvestris* und den grünen Theilen von *Thuja occidentalis*; $C_{28}H_{16}O_{16}$ (?). Sie löst sich schwierig in Wasser, fällt Leimlösung nicht (Kawalier[3]).

Oxypinitannsäure, $C_{28}H_{16}O_{18}$ (?), findet sich neben der vorigen Säure, löst sich leicht in Wasser, fällt Leim nicht (Kawalier).

Tannopinsäure, $C_{28}H_{15}O_{13}$, fand sich im Frühling in den Nadeln von *Pinus sylvestris*, nicht im Winter.

Aesculusgerbsäure[3]) findet sich nach Rochleder in verschiedenen Theilen der Rosskastanie zu gewissen Entwickelungsperioden; dieser Gerbstoff soll der Zusammensetzung nach ein Kohlehydrat sein ($C_{26}H_{12}O_{12}$?); durch die Einwirkung von Säuren treten die Elemente des Wassers aus unter Bildung eines schön rothen Körpers, der durch Reduction entfärbt wird. Beim Erhitzen mit Kalihydrat zersetzt sich die Gerbsäure, das eine Spaltungsproduct scheint Phloroglucin zu sein.

In der Rinde und Borke von *Pinus sylvestris* fand Kawalier[4]) Cortepinitannsäure ($C_{16}H_7O_7$?), Pinicortannsäure ($C_{32}H_{12}O_{23}$), und Tannecortepinsäure ($C_{28}H_{13}O_{12}$), amorphe rothe oder rothbraune Körper, deren Reinheit nicht nachgewiesen und deren Eigenschaften nicht näher bestimmt sind.

Wittstein stellte aus dem Holz von *Pinus sylvestris* eine amorphe gefärbte Pityxylonsäure dar. Stähelin und Hofstetter nehmen in der Borke von *Pinus sylvestris*, von *Betula alba* und in der gelben Chinarinde einen identischen in Alkohol löslichen, in Wasser und Aether unlöslichen Bestandtheil an, sie nennen ihn Phlobaphen[5]).

---

[1]) Pharm. Vierteljahrsschrift Bd. 3, S. 353; Bd. 6, S. 521. — [2]) Berzelius, Lehrb. 5te Aufl., Bd. 4, S. 485. — [3]) Rochleder: Wien. Akad. Ber. 50, S. 265. Chem. Centralbl. 1865, S. 317. — [4]) Wien. Akad. Ber. Bd. II, S. 354 u. flg.; Bd. 29, S. 22. — [5]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 63.

Chromogene und Farbstoffe.

Chromogene heissen verschiedene ungefärbte Substanzen, welche sich unter gewissen Umständen in gefärbte Substanzen, Farbstoffe oder Pigmente umwandeln; diese Umwandlung findet bei manchen Körpern durch Gährung statt, bei anderen durch Oxydation, zuweilen unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak. Zuweilen gehen die Chromogene schon in den lebenden Organismen zu einer bestimmten Entwickelungsperiode in Farbstoff über. Ob jedem Farbstoff ein Chromogen entspricht, ist nicht festgestellt; andererseits sind von manchen Chromogenen die Farbstoffe nicht bekannt. Chromogene und Farbstoffe finden sich hauptsächlich im Pflanzenreich, weniger im Thierreich, sie bedingen häufig die eigenthümliche Färbung der verschiedenen Organe und Gewebe. Ihre chemische Constitution ist wenig bekannt; manche Chromogene sind Glucoside oder analoge Verbindungen. Die einzelnen Farbstoffe zeigen zum Theil ganz abweichende chemische Eigenschaften, und gehören ihrer chemischen Natur nach zu sehr verschiedenen Gruppen; die geringe Kenntniss der Constitution der meisten Farbstoffe ist die Ursache, dass sie hier in einer Gruppe abgehandelt werden. Die rohen Farbstoffe, wie sie als Producte des Handels sich finden, sind überdies meistens Gemenge verschiedener Substanzen, theils gefärbter theils ungefärbter.

Die meisten Chromogene und Farbstoffe sind geschmacklos und geruchlos, einige lösen sich in Wasser, andere leichter in Alkohol, in Aether oder ätherischen Oelen; sie sind zum Theil sublimirbar, viele werden durch Erhitzen zerstört. Viele Farbstoffe zeigen schwach saure Eigenschaften, sie verbinden sich mit Basen; besonders leicht mit Thonerde, Eisenoxyd, Bleioxyd und Zinnoxyd; diese unlöslichen gefärbten Verbindungen bilden die Farblacke oder Lackfarben, welche in der Malerei in Anwendung kommen; nicht alle haben die Farbe des ursprünglichen Pigments. Auch Holzkohle, noch leichter Thierkohle, entzieht die meisten Farbstoffe der wässerigen oder alkoholischen Lösung, während Kalilauge oder Säuren sie wieder aus der Kohle auflösen. Wie Kohle verhält sich die Pflanzen- oder Thierfaser (Baumwolle, Leinwand, Seide, Wolle); sie verbindet sich direct oder indirect mit dem Farbstoff zu gefärbten Verbindungen; hierauf beruht das Färben solcher Faser. Manche Farbstoffe bilden in Lösung mit der Faser zusammengebracht unmittelbar damit unlösliche Verbindungen, indem sie den Farbstoff aus der Lösung niederschlagen und sich damit verbinden; diese Farben heissen substantive; um damit zu färben genügt es die Zeuge in die Farblösung zu bringen; der Farbstoff vereinigt sich direct mit der Faser, und lässt sich ihr durch Wasser nicht mehr entziehen. Bei anderen Farbstoffen, den adjectiven Farben, muss die Verbindung des Farbstoffes mit der Faser durch ein Metallsalz, Beize Mordant, vermittelt werden, weil die reine Faser mit dem Farbstoff keine Verbindung eingeht. Als Beizen dienen hauptsächlich Salze von

Thonerde, Zinnoxyd und Eisenoxyd, zuweilen auch von Kupferoxyd; die Faser verbindet sich hier bei Anwendung passender Salze, z. B. essigsaurer Thonerde (Beize), zunächst mit den Basen zu unlöslichen Verbindungen; kommt die so präparirte „gebeizte" Faser dann in die Farblösung, so bildet sich in der Faser selbst und auf derselben ein unlöslicher Farblack, wodurch die Faser dauernd gefärbt erscheint. Die Farbstoffe zeigen mit Thonerde oder Zinnoxyd verbunden gewöhnlich ihre eigenthümliche Farbe; durch Verbindung mit Eisenoxyd oder Kupferoxyd entstehen andere Farben.

Die Farbstoffe sind zum Theil leicht veränderlich; manche Pflanzenfarben werden schon durch schwache Säuren oder Basen verändert (Lackmus, verschiedene blaue Pflanzenfarben, Rittersporn, Veilchen u. dergl.; Rhabarbergelb, Curcuma u. a.; hierauf gründet sich die Anwendung solcher Pflanzenfarben als Reagens auf Säuren oder Basen). Das Licht zerstört unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit viele Farbstoffe, hierauf beruht das Abbleichen der Farben im Licht und die Rasenbleiche. In gleicher Weise wirkt das Chlor bei Gegenwart von Wasser, es zerstört die Farbstoffe durch Oxydation, zum Theil vielleicht durch Entziehung von Wasserstoff (Chlorbleiche, Kunstbleiche). Viele Farbstoffe werden durch wässerige schweflige Säure gebleicht, indem diese sich unmittelbar mit denselben zu ungefärbten Verbindungen vereinigt; beim Zusammenbringen mit verdünnter Schwefelsäure tritt dann durch Austreiben der schwefligen Säure die unveränderte Farbe wieder auf; dieses Verhalten zeigt z. B. der Farbstoff der rothen Rose, und verschiedene rothe und blaue Blumenfarbstoffe. Andere Farbstoffe werden durch schweflige Säuren unter Zersetzung gebleicht, so dass bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die ursprüngliche Farbe nicht mehr auftritt; vielleicht wirkt hier zum Theil die schweflige Säure zerstörend durch Desoxydation, indem sie sich auf Kosten des Farbstoffs oxydirt; in anderen Fällen bei Gegenwart von Wasser und Luft oxydiren sich der Farbstoff und die schweflige Säure gleichzeitig beide auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, so dass hier eine sogenannte Contactwirkung stattfindet; in dieser Weise wirkt die schweflige Säure besonders im Sonnenlicht auf einige Farben. Salpetersäure zerstört die meisten Farben vollständig.

Indigo.

Indig. Dieses durch Schönheit und Echtheit ausgezeichnete Farbmaterial wird aus verschiedenen Pflanzen erhalten; es wird in Ost- und Westindien, im südlichen und mittleren Amerika, in Egypten, auf Madagascar u. a. O. hauptsächlich aus verschiedenen Arten der Gattung *Indigofera* dargestellt, so aus *I. tinctoria*, *I. anil*, *I. disperma*, *I. argentea*, *I. pseudotinctoria* u. a., in Ostindien auch aus *Nerium tinctorium*. Wie aus diesen Pflanzen lässt sich Indigo auch aus der Waidpflanze, *Isatis tinctoria*, und aus dem Färberknöterich, *Polygonum tinctorium*, gewinnen;

die Ausbeute aus diesen Pflanzen ist aber besonders in weniger heissen Klimaten zu gering, um lohnend zu sein.

Die verschiedenen Indigopflanzen enthalten nicht fertig gebildeten Farbstoff, sondern einen farblosen Körper, aus welchem erst durch Zersetzung die gefärbte Substanz entsteht; früher glaubte man, dieses Chromogen sei Indigweiss (s. S. 166); nach Schunck ist das nicht möglich, weil dieses nur in alkalischen Flüssigkeiten sich löst, der Pflanzensaft aber sauer ist; nach ihm enthält die Pflanze ursprünglich wahrscheinlich Indican (s. S. 164), welches sich leicht in Indigblau und eine besondere Zuckerart, das Indiglucin, spaltet.

Der Indigo des Handels wird in den tropischen Ländern aus den Indigopflanzen dargestellt, indem man diese, sobald die Blüthen aufzubrechen anfangen, abschneidet, die frischen Stengel und Blätter in eine passende Kufe, die „Gährungsküpe", bringt, und hierin mit Wasser bedeckt stehen lässt, bis die bald eintretende Gährung vollendet ist; die klare grünlich gelbe Flüssigkeit wird dann in die flache „Schlageküpe" abgelassen und hier einige Stunden lang mit hölzernen Schaufeln umgerührt, wobei sich Indigo als feine körnige Masse absetzt.

Zuweilen wird der Indigo aus den trocknen Blättern dargestellt; man bewahrt diese in den Magazinen auf, bis sie eine blaugraue Farbe zeigen, übergiesst sie mit Wasser, und bringt die klare wässerige Lösung dann in die Schlageküpe. Der bei dem Schlagen der Flüssigkeit sich bildende Bodensatz wird einige Stunden mit Wasser gekocht, dann abgepresst, geformt und in der Wärme getrocknet.

Unzweifelhaft ist die gewöhnliche Darstellung des Indigo sehr unvollkommen, und giebt ungenügende Ausbeute; Mulder schlägt vor, die Indigopflanze mit siedendem Wasser im Vacuum auszukochen, die Flüssigkeiten im Vacuum erkalten zu lassen und dann sogleich in verdünnte Säure zu bringen.

Der rohe Indigo des Handels ist ein Gemenge verschiedener Stoffe; er enthält den eigentlichen Farbstoff, das Indigblau, gemengt mit Indigbraun, Indigroth und Indigleim neben Aschenbestandtheilen, worin oft bedeutend Eisen. Im Bengalindigo [1]) ist noch ein flüchtiger in gelben feinen Nadeln sublimirender Körper enthalten, der in Wasser schwer löslich ist, in Natronlauge und in Schwefelsäure sich leichter löst.

Durch Digeriren von Indigo mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure, und Auswaschen mit Wasser wird Indigleim ausgezogen; die gelbe Lösung hinterlässt nach Abscheiden der Säure beim Abdampfen eine gelbe firnissartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse; sie ist stickstoffhaltend, wird beim Erhitzen zersetzt, und verhält sich dem Pflanzenleim ganz ähnlich. Der von Indigleim befreite Indigo giebt beim Ausziehen mit concentrirter Kalilauge und Fällen des Filtrats mit Säure Indigbraun, eine gallertartige braune oder braun-

[1]) Bolley, Schweiz. Zeitschrift 1866, S. 12.

schwarze Masse, welche durch Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, Abdampfen der Lösung zur Trockne, Ausziehen des Rückstands mit Wasser und Fällen des Filtrats mit Säure gereinigt wird. Das Indigbraun ist nicht löslich in Säure haltendem, sehr wenig löslich in reinem Wasser; es löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten mit dunkelbrauner Farbe.

Wird der mit Säuren und mit Alkalien ausgezogene Indigo wiederholt mit Alkohol ausgekocht, so bleibt beim Abdampfen des Filtrats Indigroth zurück; um es zu reinigen behandelt man es mit Wasser und etwas Essigsäure, der Rückstand wird mit Wasser gut ausgewaschen und durch Lösen in Alkohol gereinigt. Es ist ein rothbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter noch in Aether; beim Erhitzen verkohlt ein Theil, während ein anderer Theil unzersetzt als rothbraune Masse sublimirt; zugleich bildet sich aber auch ein Sublimat von farblosen Krystallen.

Nach dieser Behandlung mit Säuren, Alkali und Alkohol bleibt nicht ganz reines Indigblau zurück.

Der Werth des Indigo hängt allein von seinem Gehalt an Indigblau ab; an und für sich wirken die genannten fremden Gemengtheile aber auch dadurch nachtheilig, dass sie unreine Färbungen geben; die besten Sorten Indigo enthalten 70 bis 80 Procent Indigblau, geringe Sorten auch wohl nur 20 Procent, Mittelsorten 40 bis 50 Procent. Die Güte des Indigo nach äusseren Merkmalen zu beurtheilen ist äusserst schwierig; man hat daher vielfach versucht, den Gehalt an Indigblau auf chemischem Wege zu bestimmen. Man kann zu dem Ende entweder das Indigblau möglichst rein darstellen und seine Menge direct bestimmen, oder man zerstört den Indigofarbstoff durch verschiedene Oxydationsmittel und schliesst aus der Quantität der letzteren auf die Menge Farbstoffe.

Um das Indigblau direct zu bestimmen, zerreibt man etwa 1 Gramm Indigo und reducirt bei Abschluss der Luft durch Eisenvitriol, Kalk und Wasser, oder mittelst Traubenzucker, Natronhydrat und Alkohol; aus der Lösung scheidet sich durch Oxydation an der Luft das Indigblau ab. Diese Methode ist zeitraubend und nach Ullgren nicht genau, indem man so nur 0,87 des vorhandenen Indigblau erhält. Gewöhnlicher wendet man die Oxydationsmethode an, man hat Chlor, Chromsäure u. a. m. benutzt, am zweckmässigsten ist wohl Chamäleonlösung; man löst 1 Thl. fein zerriebenen Indigo in etwa 10 Thln. Schwefelsäurehydrat, und titrirt nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Chamäleonlösung. Ullgren übersättigt die saure Indigolösung zuerst mit kohlensaurem Natron und titrirt dann mit Ferridcyankaliumlösung (2,5115 Grm. des Salzes zu 1 Liter Lösung; dann entspricht 1 CC. Lösung = 0,5 Mgr. Indigblau). Wenn man den zerriebenen Indigo unmittelbar oxydirt, so absorbiren auch die anderen organischen Bestandtheile des Indigo Sauerstoff, und das Resultat wird dadurch nothwendig unrichtig. Ueberdies erhält man mit einer und derselben Prüfungsmethode auch schon differirende Resultate bei verschiedenen Graden der Verdünnung oder Temperatur. Nach

Frisch geben jedoch die verschiedenen Methoden ziemlich gut übereinstimmende Resultate [1]).

Indican.

Zusammensetzung: $C_{52}H_{31}NO_{34}$. Von Schunck [2]) zuerst dargestellt, findet sich im Waid, und wahrscheinlich in der Indigopflanze; sowie im normalen Menschenharn und im Harn und Blut von Ochsen.

Indican bildet einen gelben Syrup von bitterm ekelhaften Geschmack, der sich in Wasser oder Alkohol leicht löst, beim Abdampfen sich aber schon zersetzt.

Zur Darstellung von Indican wird getrockneter Waid mit kaltem Alkohol ausgezogen; die Flüssigkeit wird nach Zusatz von etwas Wasser in einem Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verdampft; das Filtrat mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat geschüttelt, darauf die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die von Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; der Rückstand wird dann mit kaltem Alkohol behandelt und die von ungelöstem Oxindicanin getrennte Lösung mit dem doppelten Volum Aether versetzt, wobei das Indican sich möglich rein abscheidet.

Es zersetzt sich sehr leicht; durch trockne Destillation wird es zerstört, es entsteht hierbei ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel. In wässeriger Lösung erhitzt giebt es Leucin, Indicanin und Indiglucin (s. unten). Wässerige Alkalien zerlegen es leicht in Indicanin und Indiglucin; bei längerm Stehen fällen Säuren aus der Lösung gefärbte Stoffe, Indirubin oder Indiretin. Verdünnte Säuren zerlegen das Indican beim Kochen leicht in Indigblau und Indiglucin, einen zuckerartigen zur Mannitgruppe gehörenden Körper:

$$\underbrace{C_{52}H_{31}NO_{34}}_{\text{Indican}} + 4\,HO = \underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}} + 3\,\underbrace{C_{12}H_{10}O_{12}}_{\text{Indiglucin}}$$

Die gleiche Spaltung bewirken Fermente.

Bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bildet das Indican mannigfache Producte, neben Leucin Ameisensäure, Kohlensäure und Indiglucin, eine flockige in Wasser unlösliche Masse, welche neben Indigblau Indihumin (vielleicht Indigbraun), Indirubin (vielleicht Indigroth), Indifulvin, Indifuscin und Indifuscon enthält.

Das Indican wird aus weingeistiger Lösung durch Bleizucker mit hellgelber Farbe gefällt.

Das Indicanin, welches bei Einwirkung von Barytwasser auf In-

[1]) Bolley, Techn. chem. Unters., 3te Aufl., Leipzig 1865, S. 319. Mohr, Titrirmethode, 3te Aufl., 1862, S. 171. Vergl. Ullgren, Chem. Soc. Journ., II. Ser., Bd. 3, S. 217; Chem. Centralblatt 1865, S. 1064. Frisch, Journ. für prakt. Chem., Bd. 92, S. 486. — [2]) Schunck, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 66, S. 321; Bd. 73, S. 268; Bd. 74, S. 99 und 174; Bd. 75, S. 376; Chem. Centralblatt 1856, S. 50; 1857, S. 957; 1858, S. 225; 1864, S. 511. Carter, Edinb. Chem. Journ., August 1859; Repert. de chim. pur., Bd. 2, p. 239.

dican entsteht, hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{23}NO_{24}$; es ist ein gelber Syrup, der in Weingeist oder Aether löslich ist und beim Kochen mit Säure Indirubin und Indiglucin giebt.

Indiglucin, $C_{12}H_{10}O_{12}$, ist ein brauner Syrup, schwach süss schmeckend; er verbrennt mit dem Geruch des verbrannten Zuckers, reducirt alkalische Kupferlösung, wird durch Hefe aber nicht in alkoholische Gährung übergeführt.

Indigblau.

Indigotin, Indenoxyd. Der blaue Farbstoff des Indigo [1]). Zusammensetzung: $C_{16}H_5NO_2$ oder $C_{32}H_{10}N_2O_4$. Er bildet den wesentlichen Bestandtheil des Indigo, und findet sich zuweilen auch in thierischen Flüssigkeiten, im Harn [2]), im Schweiss [3]) und im Eiter [4]), sowie in der Kuhmilch.

Das Indigblau ist ein dunkelblaues Pulver, mit einem Stich ins Purpurrothe, beim Drücken oder Reiben nimmt es metallischen Kupferglanz an; sublimirtes Indigblau bildet purpurfarbige Krystallblättchen, nach Laurent sechsseitige Prismen.

Es ist geschmacklos und geruchlos, unlöslich in Wasser, in Alkohol oder Aether, in verdünnten Säuren und Alkalien.

Wenn Indigo mit den verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wird, um die Beimengungen zu entfernen (s. S. 162), so bleibt unreines Indigblau zurück. Um es rein zu erhalten, lässt man eine Mischung von 2 Thln. gepulvertem Indigo mit 3 Thln. ganz concentrirter Natronlauge und 96 Thln. Alkohol von 75 Proc. in einer damit gefüllten gut verschlossenen Flasche bis zur Entfärbung stehen; aus der gelblichen klar abgezogenen Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen an der Luft das Indigblau ab; oder man digerirt in ähnlicher Weise 1 Thl. Indigo mit 2 Thln. Kalk und 1,5 Thl. Eisenvitriol mit 150 Thln. Wasser; die klare gelbe Flüssigkeit giesst man in verdünnte Salzsäure, worauf das abgeschiedene Indigweiss sich an der Luft schnell zu Indigblau oxydirt; durch Auskochen mit Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff wird beigemengtes Indigroth und etwas Schwefel (aus dem durch Reduction des Sulfats entstandenen Sulfuret niedergefallen) ausgezogen.

Beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen von Indigo in einem flachen Schälchen bildet sich auf der Oberfläche ein Netzwerk von Krystallen, die man mit der Pincette auslesen muss; durch Auskochen mit Alkohol entfernt man anhängendes Indigroth.

Beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen von Indigblau verflüch-

---

[1]) Dumas, Annales de chim. et de phys. [2] Bd. 63, S. 265; [3] Bd. 2, S. 204. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 25, S. 430; Bd. 26, S. 123; Bd. 28, S. 337. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 19, S. 321; Bd. 24, S. 1. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 48, S. 253; Bd. 53, S. 11. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. 90, S. 120. — [3]) Jahresbericht 1860, S. 588; 1865, S. 678. — [4]) Ebendaselbst 1864, S. 673.

tigt es sich vollständig, nach Crum sublimirt es bei 290°; rascher erhitzt schmilzt es und siedet unter Bildung von purpurfarbigem Rauch, während ein Theil verkohlt; an der Luft erhitzt brennt es mit heller Flamme.

Chlor zersetzt bei Gegenwart von Wasser das Indigblau leicht unter Zerstörung der Farbe; es bilden sich hauptsächlich Chlorisatin und Bichlorisatin, zugleich gechlortes Phenyloxyd und Anilin. Brom wirkt in ähnlicher Weise zersetzend ein. Jod zersetzt es nur in der Hitze. Salpetersäure oxydirt Indigblau zuerst zu Isatin, bei weiterer Einwirkung entsteht Nitrosalicylsäure und endlich Pikrinsäure; hierbei treten zugleich Kohlensäure, Oxalsäure und Blausäure auf. Chromsäure oxydirt den Indigo auch zu Isatin. Beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Wasser bilden sich harzartige Substanzen und ein krystallinischer Körper. Concentrirte Schwefelsäure löst Indigblau unter Bildung von Phönizinschwefelsäure und Indigblauschwefelsäure (s. S. 168). Beim Erhitzen mit Kalilauge bildet sich nach Fritzsche [1]) Chrysanilsäure, die aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten ward; Gerhardt hält sie für ein Gemenge von Isatin oder Isatinsäure und Indigweiss, vielleicht gemengt mit anderen Zersetzungsproducten des Indigblau; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht zuerst Anthranilsäure, bei stärkerem Erhitzen Anilin. Bei Einwirkung von wässerigem Alkali in Gegenwart desoxydirender Substanzen entsteht Indigweiss, so durch Eisenvitriol, arsenige Säure, Auripigment und ähnliche Körper, so wie auch durch fein vertheilte Metalle, besonders Zinn, Zink, Eisen, Blei u. a., für sich oder bei Gegenwart von Säuren. Hierbei wird das zuerst gebildete Indigweiss unter Umständen zum Theil weiter reducirt (s. unter Indigweiss). Ebenso wird bei Einwirkung von überschüssiger alkoholischer Lösung von kaustischem, essigsaurem oder ameisensaurem Natron und Traubenzucker ein Theil des Indigo leicht weiter zersetzt unter Bildung von Anthranilsäure und harzartigen Substanzen (Schunck [2]).

Indigweiss.

Zusammensetzung: $C_{16}H_6NO_2$ oder $C_{32}H_{12}N_2O_4$. Es entsteht bei der Reduction von Indigblau in alkalischen Flüssigkeiten. Frisch abgeschieden bildet es weissliche Flocken, getrocknet besteht es aus kleinen Krystallschüppchen. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser; in Weingeist und Aether sowie in den wässerigen reinen und erdigen Alkalien löst es sich mit gelblicher Farbe; Säuren fällen es aus den alkalischen Lösungen, bei Zutritt von Luft oxydirt es sich und scheidet sich dann aus seinen Lösungen als Indigblau ab.

Zur Darstellung von Indigweiss bringt man Indigo mit Kalk, Eisenvitriol und Wasser (s. S. 165) zusammen, zieht die klare gelbliche Flüssigkeit mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Gefässe und

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 79; Bd. 48, S. 341. — [2]) Chem. Centralblatt 1865, S. 1082.

übersättigt mit kochender verdünnter Salzsäure; der flockige Niederschlag wird mit luftfreiem Wasser und bei Abschluss der Luft ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Indigweiss absorbirt begierig Sauerstoff, an der Luft erwärmt geht es schnell in Indigblau über; in alkalischer Lösung reducirt es Chromsäure, Wismuthoxyd und Kupferoxyd, letzteres zu Oxydul, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure selbst zu metallischem Kupfer. Durch leicht oxydirbare Körper, durch Zink, Zinn u. s. w. wird Indigweiss leicht weiter reducirt, und geht dann durch Oxydation nicht mehr in Indigblau über. Bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Indigblau bildet sich zuerst eine grünliche Verbindung von Zinnoxydul mit Indigweiss; bei weiterer Einwirkung von Zinn wird ein Körper erhalten, der sich bei Oxydation roth färbt, aber nicht mehr Indigblau giebt. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Zinnoxydul-Indigweiss entsteht ein grüner Körper, der beim Erhitzen Indol (S. 176) giebt [1]).

Das Indigweiss bildet mit den Alkalien und Erdalkalien lösliche Verbindungen, mit überschüssigem Kalk, mit Magnesia, mit Thonerde und anderen Basen schwerlösliche Verbindungen, in welchen es sich an der Luft leicht oxydirt.

Die sogenannten Indigküpen sind alkalische Lösungen von Indigweiss; man stellt sie dar durch Zusammenbringen von Indigo mit Kalk oder Pottasche und Wasser unter Zusatz reducirender Substanzen, Eisenvitriol, Auripigment, Zinnoxydul oder faulenden Substanzen, wie Harn, Waid, Krapp, Kleie u. a. m.; taucht man Gewebe oder Garn in die so dargestellte gelbliche Lösung von Indigweiss, so saugt es diese mechanisch auf, und an der Luft bildet sich dann auf und in der Faser selbst unlösliches Indigblau (Küpenblau). Eine zu weit gehende Reduction durch Uebermaass des reducirenden Körpers oder zu lange Einwirkung ist zu vermeiden, da hierbei Indigweiss selbst weiter reducirt wird, und dann nicht mehr Indigblau giebt, also ein Verlust an Farbstoff stattfindet.

Indigschwefelsäuren.

Indiglösung. Gepulverter Indigo löst sich in concentrirter Schwefelsäure (12 bis 15 Thln.), leichter in Nordhäuser Vitriolöl (4 bis 6 Thln.), mit schön blauer Farbe; diese Lösung ist ein Gemenge von verschiedenen gepaarten Schwefelsäuren des Indigo und Zersetzungsproducten der fremden Beimengungen des Indigo. Diese Lösung dient in der Färberei zur Darstellung des sogenannten Sächsischblau. Wolle entzieht der Lösung die rein blauen Säuren (Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure), die fremden Substanzen in der Flüssigkeit zurücklassend; durch verdünntes kohlensaures Alkali können die reinen Säuren der Wolle wieder entzogen werden, um zum Färben benutzt zu werden. Die Lösung von Indigblau in Schwefelsäure enthält drei Säuren; wird der gepulverte Indig mit

[1]) Baeyer, Berichte deutsch. chem. Ges. 1868, S. 17.

dem Achtfachen englischer Schwefelsäure geschüttelt und dies Gemenge noch einige Stunden mit Wasser verdünnt, so bleibt Phönicinschwefelsäure ungelöst zurück; die Lösung enthält Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure; sollen diese beiden letzten Säuren hauptsächlich dargestellt werden, so löst man 1 Thl. Indigo in 6 Thln. rauchender oder 12 Thln. englischer Schwefelsäure in gelinder Wärme, und verdünnt nach längerem Stehen mit viel Wasser; reines Wollenzeug in die filtrirte Lösung gebracht, absorbirt Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure; eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniak löst diese Säuren von der Wolle; wird diese blaue Lösung bei 50° eingedampft und der trockne Rückstand mit Alkohol behandelt, so löst sich indigblauunterschwefelsaures Salz, während indigblauschwefelsaures Salz zurückbleibt. Die verschiedenen Indigblauschwefelsäuren werden alle bei höherer Temperatur zersetzt; reducirende Substanzen entfärben sie; Eisenchlorid und Iridumchlorid, langsamer Platinchlorid zerstören die Farbe, wie auch Chlor, Salzsäure und Chromsäure; es ist noch nicht gelungen, Indigblau aus diesen Verbindungen abzuscheiden.

Phönicinschwefelsäure.

Purpurschwefelsäure: $HO.C_{32}H_9N_2O_3.S_2O_6$. Eine einbasische Säure; sie scheidet sich, wie oben angegeben, beim Verdünnen des in Schwefelsäure gelösten Indigo mit Wasser ab; durch Auswaschen mit Wasser, welches mit wenig Salzsäure versetzt ist, wird sie gereinigt. Sie bildet eine purpurfarbige Masse, die sich in reinem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe löst, in verdünnten Säuren ist sie unlöslich; etwas über 200° wird sie zersetzt. Ueberschüssige concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie in Indigblauschwefelsäure. Die Phönicinschwefelsäure bildet mit den Basen Salze, $MO.C_{32}H_9N_2O_3.S_2O_6$, welche schwerlöslich oder unlöslich sind. Wird wässerige Phönicinschwefelsäure mit essigsaurem Kali versetzt, so scheidet sich phönicinschwefelsaures Kali, $KO.C_{32}H_9N_2O_3.S_2O_6 + 2HO$, ab, es ist in 100 Thln. Wasser löslich. Die übrigen phönicinschwefelsauren Salze werden in ähnlicher Weise erhalten. Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol, Zink und andere reducirende Substanzen entfärben die Phönicinschwefelsäure, die farblose Flüssigkeit wird an der Luft durch Oxydation wieder blau.

Indigblauschwefelsäure.

Indylinschwefelsäure, Sulfindylsäure, Cörulinschwefelsäure: $HO.C_{16}H_4NO.S_2O_6$. Die reine Säure wird aus dem Ammoniaksalze (s. oben) durch Fällen mit essigsaurem Blei, Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der zuerst farblosen, an der Luft aber blaugewordenen Lösung erhalten. Die trockne Säure ist schwarzblau, sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Wolle (Färben von Wolle), Holzkohle und besonders Thierkohle entziehen die Säure

der wässerigen Lösung; wässeriges kohlensaures Alkali nimmt sie wieder daraus auf. Sie wird durch Chlor zerstört wie Indigo; Chromsäure verwandelt sie in Isatinschwefelsäure (s. S. 173); Zinn, Eisen, Zinnoxydul, Schwefelwasserstoff und andere reducirende Körper entfärben die Lösung, welche sich an der Luft rasch wieder blau färbt.

Die indigblauschwefelsauren Salze, $MO.C_{16}H_4NO.S_2O_6$, werden leicht direct erhalten, sie sind dunkelblau mit starkem Kupferglanz, amorph; die indigblauschwefelsauren Alkalien sind löslich in reinem Wasser, scheiden sich bei Zusatz von überschüssigen Alkalisalzen, kohlensaurem Alkali, Chlornatrium u. s. w. unlöslich ab. Die Salze werden durch reducirende Körper bei Gegenwart von freiem Alkali leicht entfärbt.

Indigblauschwefelsaures Kali, $KO.C_{16}H_4NO.S_2O_6$, wird aus der Indigolösung durch Sättigen mit kohlensaurem Alkali, Fällen mit essigsaurem Kali und Auswaschen mit Alkohol rein dargestellt; getrocknet ist es blau mit Kupferglanz; es löst sich in 140 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser, es ist unlöslich in Alkohol und in Salzlösungen; es färbt das Wasser sehr stark, 1 Thl. Salz färbt noch 500000 Thle. Wasser. Das durch Fällen der Indigolösung mit überschüssiger Pottasche erhaltene nicht ganz reine Salz kam als weiche Masse früher als Indigcarmin, blauer Carmin, *Indigo soluble*, in den Handel; das jetzige Handelsproduct dieses Namens ist wohl überall Natronsalz, aus der mit kohlensaurem Natron gesättigten Indigolösung durch Kochsalz gefällt. Zweckmässig sollen 10 Thle. gepulverter Indigo zuerst mit 100 Thln. Wasser und 5 Thln. Salzsäure bei 50° digerirt, der Rückstand nach dem Abwaschen mit 50 Thln. Wasser und 5 Thln. Soda ausgekocht, dann ausgewaschen und getrocknet werden. 1 Thl. so gereinigter Indigo wird in 6 Thln. rauchender Schwefelsäure durch längeres Stehen bei 25° bis 30° gelöst, die Lösung abgegossen, mit dem dreifachen Wasser verdünnt und dann mit einer Lösung von 5 bis 6 Thln. Kochsalz gefällt [1]). Der Indigcarmin dient hauptsächlich zum Sächsischblau-Färben.

Indigblauschwefelsaurer Kalk, Magnesia und Thonerde sind in Wasser löslich, das Bleisalz ist unlöslich und wird durch doppelte Zersetzung erhalten.

Indigblauunterschwefelsäure,

Cörulinunterschwefelsäure, deren Zusammensetzung unbekannt ist, soll sich hauptsächlich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Indigo bilden; aus dem Ammoniaksalz (s. S. 167) wird die Säure in gleicher Weise wie die Indigblauschwefelsäure dargestellt. Sie ist blau amorph, löst sich in Wasser und Weingeist, färbt Wolle aber weniger intensiv als Indigblauschwefelsäure, mit der sie sonst grosse Aehnlichkeit hat. Ihre Salze sind löslich in Wasser und in Alkohol, und werden durch überschüssige Alkalisalze weniger leicht gefällt als die indigblauschwefelsauren Salze.

---

[1]) Vergl. Rössler, Dingler's polytechn. Journ. Bd. 185, S. 66. Dietrich, Polytechn. Centralbl. 1867, S. 1283.

Indigblauunterschwefelsaures Kali wird durch überschüssiges Alkali leicht zersetzt; nach Berzelius [1]) bilden sich hier Viridinschwefelsäure, Indiggrün, Purpurinschwefelsäure, Flavin-, Fulvin- und Rufinschwefelsäure und Indiggelb je nach der verschiedenen Behandlung; diese Producte sind nicht näher untersucht.

Isatin.

Oxydationsproduct des Indigblau, durch Einwirkung von Salpetersäure, Chromsäure oder Ozon entstehend [2]).

Zusammensetzung: $C_{16}H_5NO_4$. Das Isatin bildet durchsichtige rothbraune Prismen, die ein orangerothes Pulver geben. Es ist geruchlos, luftbeständig, löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser oder in Aether, reichlich in heissem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, an der Luft stärker erhitzt verdampft es grösstentheils unzersetzt, in verschlossenen Gefässen erhitzt wird ein grosser Theil zersetzt.

Zur Darstellung von Isatin wird ein dünner Brei von Indigopulver mit Wasser erhitzt unter sehr allmäligem Zusatz von Salpetersäure (von 1,36 specif. Gew.) erwärmt, bis die Flüssigkeit röthlichgelb ist (auf 100 Thle. Indigo sind 60 bis 70 Thle. Salpetersäure erforderlich); die gelbe Flüssigkeit wird mit überschüssigem Wasser versetzt und gekocht; das beim Erkalten des Filtrats sich abscheidende unreine Isatin wird mit Wasser erhitzt und durch Zusatz von Kalilauge gelöst, worauf durch fractionirte Fällung mit Salzsäure zuerst unreine harzartige Körper sich abscheiden, später reines Isatin als hochrother Niederschlag niederfällt, welcher Niederschlag nach dem Abwaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wird. Nach Gericke wird die alkalische Lösung des rohen Isatins stark mit Wasser verdünnt, und nach dem vollständigen Erkalten mit Salzsäure gefällt, schnell filtrirt, und danach das gelbrothe Filtrat zum Sieden erhitzt, worauf sich das Isatin in kleinen rothen Krystallen ausscheidet, die nach dem Erkalten mit Wasser abgewaschen werden. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen nur noch wenig Isatin. Statt Salpetersäure kann man zur Darstellung von Isatin auch eine mässig verdünnte Lösung von krystallisirter Chromsäure (aus Kalibichromat mit überschüssiger Schwefelsäure erhalten) in Wasser anwenden; man verfährt sonst wie angegeben.

Isatin verbindet sich mit den Basen unter Abscheidung von Wasser zu Isatin-Metalloxyden, $MO \cdot C_{16}H_4NO_3$; es löst sich in Kalilauge mit tiefvioletttrother Farbe, in Ammoniak mit carminrother Farbe, wobei die alkalischen Lösungen von Isatin-Metalloxyd unter Aufnahme von Wasser leicht in isatinsaures Salz übergehen (s. u.). Das Isatin-Ammoniak giebt mit Silberlösung einen rothen Niederschlag von Isatin-Silber, $AgO \cdot C_{16}H_5NO_3$.

---

[1]) Lehrbuch, 3te Aufl., 1838, Bd. 7, S. 226. — [2]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 11; Bd. 25, S. 434; Bd. 71, S. 209. Laurent, Ebend. Bd. 35, S. 108; Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 3, S. 378 u. 484. Hofmann, Ebend. Bd. 82, S. 383; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 48, S. 262; Bd. 53, S. 11. — Gericke: Journ. für prakt. Chem. Bd. 95, S. 177.

Die ammoniakalische Lösung von Isatin giebt mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfer- oder Silbersalz Niederschläge von Isatin-Metalloxyd-Ammoniak, $2\,CuO\,.\,C_{16}H_3NO_2 + NH_3$ und $AgO\,.\,C_{16}H_4NO_3 + NH_3$.

Durch Einwirkung verschiedener Körper auf Isatin werden mannigfache Zersetzungsproducte erhalten. Chlor verwandelt Isatin bei Gegenwart von Wasser leicht in Chlorisatin, $C_{16}H_4ClNO_4$, welches dem Isatin sehr ähnlich ist, und sich auch gegen andere Körper, gegen Kali, Ammoniak u. s. w. ähnlich verhält. Chlor wirkt auch im Sonnenlicht nicht weiter verändernd auf Chlorisatin ein. Bei der Behandlung von Indigblau mit Chlor entsteht dagegen neben Chlorisatin auch Bichlorisatin, $C_{16}H_3Cl_2NO_4$, welches aus Alkohol in morgenrothen Krystallen erhalten wird. Letzteres giebt analoge Zersetzungsproducte wie Isatin und Chlorisatin. Ueberschüssiges Chlor wirkt in alkoholischer, nicht in wässeriger Lösung zerlegend auf die Chlorisatine ein, es bildet sich zuletzt Chloranil, Trichlorphenylsäure und Trichloranilin. Diese Körper zuerst im unreinen Zustande dargestellt, wurden als Chlorindopten, Chlorindoptensäure und Chlorindatmit bezeichnet; das letztere ward dann als Trichloranil, die Chlorindoptensäure als Chlorphenylsäure, und das Chlorindopten als ein Gemenge beider erkannt.

Durch Einwirkung von Brom erhält man in gleicher Weise die den Chlorisatinen analogen: Bromisatin, $C_{16}H_4BrNO_4$, und Bibromisatin, $C_{16}H_3Br_2NO_4$, welche analoge Derivate geben wie Isatin und Chlorisatin.

Jod scheint ohne Einwirkung auf Isatin zu sein.

Salpetersäure zersetzt Isatin beim Kochen, es bildet sich Nitrosalicylsäure (früher als Anilsäure oder Indigosäure bezeichnet), bei weiterer Einwirkung Pikrinsäure. Auch rauchende Schwefelsäure zersetzt es. Durch Einwirkung von Kalilauge geht das Isatin langsam in der Kälte, rasch beim Kochen unter Aufnahme von Wasser in Isatinsäure über (s. S. 172). Das Chlor- und Bromisatin bilden bei Einwirkung von Alkali Chlor- und Bromisatinsäuren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Anilin, Kohlensäure und Wasserstoff; in analoger Weise zersetzen sich die Chlor- und Bromisatine, Chlor- und Bromanilin bildend. Mit Ammoniak bilden sich Amidverbindungen von verschiedener Zusammensetzung (s. S. 174). Beim Erhitzen von Isatin mit sauren schwefligsauren Alkalien oder beim Einleiten von schwefliger Säure in die alkalische Lösung von Isatin bilden sich krystallisirbare Doppelverbindungen, ähnlich den analogen Verbindungen der Aldehyde, welche Verbindungen als isatinschwefligsaure Salze bezeichnet sind. Das Kalisalz, $KO\,.\,C_{16}H_4NO_3\,.\,S_2O_4 + 2\,HO$, bildet blassgelbe Krystalle; das Ammoniumsalz, $NH_4O\,.\,C_{16}H_4NO_3\,.\,S_2O_4 + 2\,HO$, blassgelbe Tafeln; sie lösen sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser; Salzsäure zersetzt die Salze unter Abscheidung von Isatin und schwefliger Säure. Aehnliche Verbindungen wie die Sulfite der Alkalien bilden die Sulfite der organischen Basen, Anilin u. a. m.

Salpetrige Säure auf in Wasser vertheiltes Isatin geleitet bildet wie Salpetersäure zuerst Nitrosalicylsäure dann Pikrinsäure.

Mit Jodwasserstoff[1]) von 1,4 specif. Gew. auf 100° erhitzt giebt Isatin zuerst Isatyd, $C_{16}H_6NO_4$ (S. 175); beim weiteren Erhitzen auf 140° bildet sich eine dunkelgrüne Masse, ein Gemenge, bestehend aus Isaton, $C_{32}H_{12}N_2O_3$, gelblich weisse Krystallnadeln; Isatopurpurin, $C_{32}H_{14}N_2O_3$, violettrothe Nadeln; und Isatochlorin, $C_{32}H_{12}N_2O_5$, ein grüner Körper.

In heisser alkoholischer Lösung, mit Schwefelwasserstoff behandelt, geht das Isatin unter Abscheidung von Schwefel und Wasser in Sulfesatyd oder Bisulfisatyd, $C_{16}H_6NO_2S_2$, über, welches sich auf Zusatz von Wasser als gelblich graues geruchloses und geschmackloses Pulver abscheidet; es ist unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und Aether. Durch Einwirkung von Aetzkali geht das in Alkohol gelöste Sulfesatyd unter Bildung von Schwefelkalium, indem es 1 Aeq. Sauerstoff für 1 Aeq. Schwefel aufnimmt, in Sulfasatyd, Monosulfisatyd, $C_{16}H_6NO_3S$, über, ein weisses geruch- und geschmackloses in Wasser unlösliches Pulver.

Concentrirte Kalilauge entzieht dem Bisulfisatyd beim Erhitzen allen Schwefel unter Bildung von Indin, $C_{16}H_5NO_2$ (s. S. 176).

Bei Einwirkung von doppelt-schwefligsaurem Ammoniak auf Sulfesatyd bildet sich ein Ammoniaksalz von sulfisataniger Säure, $HO.C_{16}H_6NO_3S_2O_4$; und zuweilen daneben Isatan, ein weisses in kochendem Alkohol schwerlösliches Pulver, welches beim Erhitzen in Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, und Indin (s. S. 176) zerfällt.

Durch Schwefelammonium sowie durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure geht Isatin, im ersteren Fall unter Abscheidung von Schwefel, in Isatyd über, $C_{16}H_6NO_4$; die Chlor- und Bromisatine bilden ebenso Chlor- und Bromisatyde.

Natriumamalgam zersetzt Isatin in concentrirter wässeriger Lösung unter Entwickelung von Wasserstoff zu Hydrindinsäure oder Dioxindol $C_{16}H_7NO_4$ (s. S. 175.) — In saurer Lösung geht das Isatin hierbei in Isatan, $C_{32}H_{13}N_2O_6$, über, ein in weissen Würfeln krystallisirender Körper, der in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol oder Aether löslich ist; er wird beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung zersetzt; es bildet sich hydrindinsaures Kali neben Indiretin, $C_{16}H_8NO_4$. Dieser letztere Körper entsteht auch beim Kochen von Isatin mit Zinn und Salzsäure, hier neben einem violettrothen Pulver, welches bei 180° ein gelbes Sublimat giebt. Das Indiretin ist ein allmälig krystallinisch werdendes Harz, welches sich leicht in Alkohol, Aether und in Kalilauge löst, und aus letzterer Lösung durch Säure gefällt wird [2]).

Isatinsäure, $C_{16}H_7NO_6$. Die Isatinsäure bildet sich beim Kochen von Isatin mit Kalilauge; sie lässt sich aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abscheiden und bleibt beim Eindampfen des Filtrats im Vacuum als ein weisses flockiges Pulver zurück; sie löst sich in Wasser, die

---

[1]) Schützenberger, Journ. für prakt. Chem., Bd. 97, S. 157. — [2]) Baeyer und Knop, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 140, S. 9 u. S. 295.

farblose Lösung wird beim Erhitzen rasch braun unter Abscheidung von Isatinkrystallen. Die isatinsauren Salze, $MO . C_{16} H_6 NO_5$, sind meistens in Wasser löslich; das Silbersalz ist ein blassgelber Niederschlag.

Isatinschwefelsäure, $HO . C_{16} H_4 NO_3 . S_2 O_6 + 4 HO$, bildet sich bei der Oxydation der Indigblauschwefelsäure mit Chromsäure [1]); durch Zersetzung des Barytsalzes und Abdampfen des Filtrats wird die freie Säure in gelben seideglänzenden Krystallen erhalten, die sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist lösen. Das isatinschwefelsaure Kali, $KO . C_{16} H_4 NO_3 . S_2 O_6 + 2 HO$, krystallisirt in goldgelben Nadeln, die sich in 20 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, in Alkohol unlöslich sind. Das durch Fällung erhaltene Barytsalz, $BaO . C_{16} H_4 NO_3 . S_2 O_6 + 3 HO$, bildet mennigrothe Krystallschuppen.

Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen die Isatinschwefelsäure selbst beim Erhitzen nicht; beim Erhitzen mit überschüssigem wässerigen Alkali geht sie, analog wie das Isatin in Isatinsäure, in Isatinsäure-Schwefelsäure (zweibasische Isatinschwefelsäure) über: $2 HO . C_{16} H_5 NO_4 . S_2 O_6$; diese Säure ist noch nicht isolirt, weil sie bei Abscheidung der Basen wieder in Isatinschwefelsäure übergeht. Das Barytsalz der Isatinsäure-Schwefelsäure, $2 BaO . C_{16} H_5 NO_4 . S_2 O_6 + 6 HO$, wird durch Kochen des isatinschwefelsauren Baryts mit überschüssigem Barytwasser erhalten; es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln.

Die Isatinschwefelsäure wird wie das Isatin leicht reducirt; beim Erwärmen mit Schwefelammonium bildet sich unter Abscheidung von Schwefel hydrindinschwefelsaures Ammoniak, welches durch Abdampfen der Lösung bei Luftabschluss als weisses Krystallpulver erhalten wird. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Chlorbarium wird das Barytsalz, $BaO . C_{16} H_6 NO . S_2 O_6 + 4 HO$, dargestellt; es bildet glänzende weisse Krystallschuppen. Durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Hydrindinschwefelsäure erhalten, $HO . C_{16} H_6 NO . S_2 O_6$, eine strahlig krystallinische, in Wssser leicht lösliche Masse, welche sich an der Luft röthlich färbt.

Die hydrindinschwefelsauren Salze gehen in alkalischer Lösung an der Luft, sowie durch Erhitzen mit Salpetersäure leicht in indinschwefelsaure Salze, $HO . C_{16} H_5 NO_2 . S_2 O_6$, über. Die freie Säure, aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschieden, wird durch Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten; sie giebt mit Wasser eine dunkelrothe Lösung, in Alkohol ist sie wenig löslich; sie färbt Wolle und Seide scharlachroth; die Salze sind fast alle in Wasser löslich, schwerlöslich in Salzlösungen. Das Kalisalz, $KO . C_{16} H_5 NO_2 . S_2 O_6 + 5 HO$, bildet ein carminrothes krystallinisches Pulver, oder tief dunkelrothe, fast metallisch glänzende Krystallnadeln. Schwefelwasserstoff reducirt die Indinschwefelsäure wieder zu Hydrindinschwefelsäure.

---

[1]) G. und A. Schlieper, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 120, S. 1; Jahresbericht 1860, S. 689.

Bei der Reduction der Isatinschwefelsäure wird durch Kochen der erhaltenen Lösung mit Baryt das Salz der Leucidinschwefelsäure erhalten: $BaO.C_{16}H_8NO_3.S_2O_6 + 5HO$; die Säure ist krystallisirbar, sie wird weniger leicht in Indinschwefelsäure übergeführt, als Hydrindinschwefelsäure [1]).

Isatinamide [2]). Bei Einwirkung von Ammoniak auf Isatin und dessen Chlor- und Bromderivate entstehen verschiedene amidartige Verbindungen, von denen manche noch unvollkommen untersucht sind.

Isatinamid, Imesatin, $C_{16}H_6N_2O_2$, entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas auf Isatin bei Gegenwart von Alkohol und Aether. Es bildet dunkelgelbe Prismen, die sich nicht in Wasser, schwierig in Aether, leichter in Alkohol lösen.

Die analogen Amidverbindungen werden aus Chlorisatin und Bichlorisatin [3]) erhalten.

Isatinimid, Imasatin, $C_{32}H_{11}N_3O_6$, wird aus in Weingeist gelöstem Isatin durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak erhalten. Es krystallisirt in graugelben Körnern, ist unlöslich in Wasser und Aether, und selbst in kochendem Alkohol wenig löslich.

Chlorisatin und Bibromisatin geben die entsprechenden Imide.

Aus Bibromisatin, Alkohol und Wasser erhielt Laurent einen rosenrothen Körper, den er Bromcarmindin ($C_{64}H_{15}Br_8N_7O_{10}$) nennt.

Isatinaminsäure, Isamsäure, $HO.C_{32}H_{12}N_3O_7$. Eine Aminsäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Isatin, leichter durch Erhitzen von isatinsaurem Ammoniak erhalten wird. Die Isatinaminsäure bildet schön rothe dem Quecksilberjodid gleiche Blättchen; sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leichter in Aether. Die Säure löst sich leicht in Alkalien.

Chlorisatinaminsäure wird aus chlorisatinsaurem Ammoniak erhalten.

Isatinsäureamid, Isamid, Amasatin, $C_{32}H_{14}N_4O_6$. Dieses Product bildet sich auch bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Isatin, leichter beim starken Trocknen von isatinaminsaurem Ammoniak; ein gelbes Pulver, welches in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist, bei längerem Kochen mit Wasser geht es in isatinaminsaures Ammoniak über.

Aus Chlorisatin und Bichlorisatin werden analoge Verbindungen $C_{32}H_{12}Cl_2N_4O_6$, $C_{32}H_{10}Cl_4O_6$ und $HO.C_{32}H_8Cl_4N_3O_7$ dargestellt.

Isatimid. Wenn mit Alkohol befeuchtetes Isatin mit Ammoniakgas behandelt wird, so bildet sich neben Isatinamid noch Isatimid, $C_{48}H_{17}N_3O_8$, Isatilim, $C_{48}H_{16}N_4O_{10}$, und Amisatin, $C_{96}H_{39}N_{11}O_{18}$.

Auch bei Einwirkung von Anilin auf in Alkohol gelöstes Isatin entstehen die den Amiden analogen Anilverbindungen; so das Isatinanil

---

[1]) Schlieper, A. a. O. S. 33. — [2]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 3, S. 483; Journ. für prakt. Chem., Bd. 25, S. 457; Bd. 35, S. 121. — [3]) Gericke, Journ. für prakt. Chem., Bd. 95, S. 363.

oder Phenylimesatin oder Phenylisatimid [1]), ein krystallinischer Körper, $C_{28}H_{10}N_2O_2 = C_{16}H_3(C_{12}H_7N)NO_2$; durch Einwirkung von Chloranilin oder Bromanilin werden Chlor- und Bromisatinanil dargestellt.

Durch Einwirkung von Aethylanilin auf Isatin entsteht Aethylphenylisatamid $(C_{16}H_5NO_2)(C_{12}H_5)_2(C_4H_5)_2N_2$, welches in gelben Blättchen krystallisirt, die sich leicht in Alkohol, wenig in Aether lösen.

Amylamin giebt mit Isatin erhitzt Amylisatimid, $(C_{16}H_5NO_2)(C_{10}H_{11})N$, ein in Blättchen krystallisirender Körper [2]).

Isatyd. Zusammensetzung: $C_{16}H_6NO_4$ oder $C_{32}H_{12}N_2O_8$. Dieser Körper wird durch Einwirkung von Schwefelammonium auf in Alkohol gelöstes Isatin erhalten, wobei es sich unter Abscheidung von Schwefel bildet; oder man übergiesst Isatin mit Wasser und wenig Schwefelsäure bei Berührung mit Zink; das Isatyd scheidet sich als krystallinisches Pulver ab. Es ist grauweiss, unlöslich in Wasser und schwerlöslich in kochendem Alkohol oder Aether. Es zersetzt sich beim Erhitzen, Salpetersäure verwandelt es in ein violettes Pulver, das sich bei weiterer Einwirkung löst. Weingeistige Kalilauge spaltet das Isatyd $(C_{32}H_{12}N_2O_8)$ in Isatin $(C_{16}H_5NO_4)$ und Hydrindinsäure, $C_{16}H_7NO_4$ (Knop und Baeyer).

Das dem Isatyd analoge Chlorisatyd, $C_{16}H_5ClNO_4$, und das Bichlorisatyd, $C_{16}H_4Cl_2NO_4$, werden aus Chlorisatin oder Bichlorisatin in gleicher Weise wie das Isatyd aus Isatin durch Einwirkung von Schwefelammonium dargestellt; sie zeigen analoge Eigenschaften und geben entsprechende Zersetzungsproducte.

Hydrindinsäure, Dioxindol [3]). Zusammensetzung: $C_{16}H_7NO_4$. Es bildet sich leicht, wenn man Isatin oder Isatyd mit Wasser und Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt. Die zuerst dunkelviolette Flüssigkeit färbt sich nach einiger Zeit braun, zuletzt schmutzig gelb; die mit Salzsäure neutralisirte Flüssigkeit wird dann mit Chlorbarium gefällt, und das reine Barytsalz mit Wasser und Schwefelsäure zersetzt und zuletzt im Vacuum eingedampft.

Die Hydrindinsäure krystallisirt in weissen Nadeln oder rhombischen Prismen; sie löst sich in 12 Thln. kaltem oder 6 Thln. kochendem Wasser, in 15 Thln. kaltem oder 10 Thln. kochendem Alkohol; sie wird über 130° zersetzt. Die Hydrindinsäure verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu krystallinischen Verbindungen, $C_{16}H_7NO_4 . HCl$ und $C_{16}H_7NO_4 . S_2O_6 + 4HO$. Sie verbindet sich aber auch mit Basen: das Natronsalz, $NaO . C_{16}H_6NO_3$, bildet silberglänzende Schüppchen, die sich in Wasser leicht lösen; die übrigen Salze von analoger Zusammensetzung sind in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Es lassen sich in der Hydrindinsäure 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch Chlor und Brom ersetzen. Bei der Behandlung der Verbindung

---

[1]) Engelhardt, Journ. für prakt. Chem., Bd. 65, S. 261. — [2]) Schiff, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 144. S. 45; Jahresbericht 1866, S. 637. — [3]) Knop, Journ. für prakt. Chem., Bd. 97, S. 65. Baeyer und Knop, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 140, S. 9 u. 295.

mit salpetriger Säure entsteht Nitrosohydrindinsäure (Nitrodioxindol), ein gelbes krystallinisches Pulver, $C_{16}H_6(NO_2)NO_4$, welches bei der Behandlung mit Eisenvitriol und Kalilauge Azohydrindinsäure (Azodioxindol), $C_{16}H_6N_2O_4$, giebt; bei Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung dagegen zu Azoxindol, $C_{16}H_7N_2O_3$, reducirt wird, und in saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt einen sauerstoffärmeren Körper, das Oxindol, $C_{16}H_7NO_2$, giebt, welcher in langen farblosen Nadeln krystallisirt. Diesem letzten Körper kann durch Erhitzen mit Zinkstaub aller Sauerstoff entzogen werden, es entsteht dann Indol, $C_{16}H_7N$, nach Baeyer das Radical der Indigogruppe; dieser Körper, der auch aus Indigblau oder Indigweiss entstehen kann (s. S. 167), destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt und bildet ein krystallinisch erstarrendes Oel, das einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth färbt.

Bei der Verdauung von Eiweisskörpern so wie bei Zersetzung derselben durch Kalihydrat bilden sich dem Indol ähnliche Producte (Baeyer).

Durch anhaltendes Kochen einer Lösung von Dioxindol mit Glycerin bildet sich α-Indin, ein violettrothes Pulver, $C_{16}H_5NO_2$ nach Knop, also dem blauen Indigo isomer oder vielleicht polymer.

Indin[1]) von Laurent, β-Indin nach Knop. Zersetzungsproduct des Isatyds, des Sulfesatyds und des Sulfasatyds durch Einwirkung von Kali. Zusammensetzung: $C_{16}H_5NO_2$ oder $C_{32}H_{10}N_2O_4$. Isomer also oder vielleicht polymer mit dem Indigblau. Knop ist dagegen der Ansicht, dass dieses β-Indin $= C_{16}H_6NO_2$, und daher mit dem Indigweiss isomer oder vielleicht polymer sei. Ein schön dunkelrothes Pulver unlöslich in Wasser, auch in kochendem Alkohol und Aether wenig löslich.

Indin wird am leichtesten erhalten, wenn man Sulfesatyd mit concentrirter Kalilauge zusammenreibt, nach einigen Minuten ein wenig Alkohol zusetzt, bis die Masse schön roth ist, worauf mit Alkohol verdünnt, filtrirt und ausgewaschen wird.

Indin giebt mit Salpetersäure erhitzt Nitrindin, $C_{16}H_4(NO_4)NO_2$. Aus den Chlor- und Bromisatyden werden durch Kalilauge die entsprechenden Chlor- und Brom-Indine erhalten.

Mit Alkohol befeuchtetes Indin giebt bei Einwirkung von warmer concentrirter Kalilauge einen schwarzen Krystallbrei von indinsaurem Kali, $KO.C_{16}H_5NO_2$; beim längeren Erhitzen zersetzt sich das Salz und aus der dabei gebildeten Lösung scheiden sich weisse, seideartige Krystalle ab von hydrindinsaurem[2]) Kali (Laurent). Die Zusammensetzung dieses Körpers ist nicht mit Sicherheit bestimmt, nach Laurent: $C_{32}H_{11}N_2O_5 = 2(C_{16}H_5NO_2) + HO$. Neben dem Hydrindin bildet sich noch ein blassgelber in Wasser fast unlöslicher Körper, das Flavindin ($C_{48}H_{15}N_3O_6$?), welches mit dem Indin isomer oder polymer ist.

---

[1]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 3, p. 471; Journ. für prakt. Chem. Bd. 47, S. 159. — [2]) Die Hydrindinsäure von Laurent ist verschieden von der gleichnamigen Säure von Knop, dem Dioxindol von Baeyer, s. S. 175.

Es möge hier noch eine Zusammenstellung der Derivate des Indigblaus Platz finden:

Indigblau	$C_{16}H_5NO_2$	Phönicinschwefelsäure	$C_{32}H_{10}N_2O_4.S_2O_6$
Indigweiss	$C_{16}H_6NO_2$	Indigblauschwefelsäure	$C_{16}H_5NO_2.S_2O_6$
Isatin	$C_{16}H_5NO_4$	Isatinamid	$C_{16}H_4NO_2.H_2N$
Isatyd	$C_{16}H_6NO_4$	Isatinschweflige Säure	$C_{16}H_5NO_4.S_2O_4$
Isatinsäure (Trioxindol)	$C_{16}H_7NO_6$	Isatinschwefelsäure	$C_{16}H_5NO_4.S_2O_6$
Hydrindinsäure (Dioxindol)	$C_{16}H_7NO_4$	Sulfisatyd	$C_{16}H_6NO_3S$
Indiretin	$C_{16}H_8NO_4$	Indinschwefelsäure	$C_{16}H_6NO_3.S_2O_6$
Oxindol	$C_{16}H_7NO_2$	Hydrindinschwefelsäure	$C_{16}O_2H_7N.S_2O_6$.
Indol	$C_{16}H_7N$		
α-Indin	$C_{16}H_5NO_2$		
β-Indin	$C_{16}H_6NO_2$		

Flechtensäuren und Flechtenfarbstoffe.

In vielen Flechten kommen eigenthümliche zum Theil farbige Körper von schwach sauren Eigenschaften vor, welche unmittelbar oder häufiger nach verschiedenen Umwandlungen in gefärbte Verbindungen, in Farbstoffe überzugehen vermögen. In einer Reihe von Flechten finden sich die gleichen oder sehr ähnliche Verbindungen, welche sich besonders durch ihr Verhalten gegen Wasser, wässerige Alkalien und gegen Alkohol auszeichnen. Bei Einwirkung von heissem Wasser entstehen zuerst durch Aufnahme der Elemente desselben nur leichtlösliche Säuren, die durch länger fortgesetztes Kochen besonders bei höherem Druck weiter zerfallen; bei vielen Flechtensäuren treten als Endproducte Orcin (oder ähnliche Körper, so das homologe Betaorcin) und Kohlensäure auf. Bei einigen Körpern entsteht hierbei neben anderen Körpern eine mannitartige Substanz, das Erythrit. Wässerige Alkalien bewirken die gleiche Zerlegung wie Wasser, nur ungleich rascher. Alkohol verbindet sich bei Siedhitze mit manchen dieser Flechtensäuren unmittelbar zu Aethylverbindungen. Viele dieser Körper geben auch bei der trocknen Destillation Orcin. — Eisenchlorid färbt die meisten dieser Flechtenkörper röthlich; eine ähnliche Färbung tritt bei Anwendung von Chlorkalklösung ein, welche Färbung bald wieder verschwindet und durch einen Ueberschuss von Chlorkalk sogleich zerstört wird. Mit Ammoniak befeuchtet absorbiren die Flechtensubstanzen an der Luft meist rasch Sauerstoff, sich dabei blau oder roth färbend. Diese Umwandlung wird zur Darstellung der Flechtenfarbstoffe Orseille und Lackmus benutzt. Um den Gehalt der Flechten an Chromogen zu ermitteln, kann man das Verhalten gegen Chlorkalk, besser gegen unterchlorigsaures Natron benutzen; man macerirt die Flechten wiederholt mit Wasser und Kalkmilch, und versetzt das Filtrat mit dem gelösten Hypochlorid von bekannter Stärke; nachdem

die zuerst auftretende blutrothe Färbung verschwunden ist, setzt man von Neuem Chlorlösung zu, so lange bei weiterem Zusatz noch eine rothe Färbung eintritt; die verbrauchte Menge an Chlorkalk entspricht der Menge an Chromogen.

Orsellsäure.

Alpha-Orsellsäure. Lecanorsäure. Diorsellinsäure[1]). Diese Säure ist hauptsächlich von Schunck, Stenhouse und Hesse untersucht. Sie findet sich in verschiedenen Arten von *Roccella* und *Variolaria*, nach Hesse besonders in *R. tinctoria Dec.* von den Cap-Verdischen Inseln. Zusammensetzung: $C_{32}H_{14}O_{14} + 2HO$. Die Orsellsäure bildet feine weisse Krystallnadeln, welche geruch- und geschmacklos sind und sich in 2500 Thln. kochendem Wasser lösen, aus welcher Lösung sie beim Erkalten wieder krystallisiren; sie lösen sich in 150 Thln. kaltem oder 15 Thln. siedendem Weingeist, und in 80 Thln. Aether von 15° (nach Hesse in 24 Thln. Aether von 20°).

Zur Darstellung von Orsellsäure wird die zerkleinerte Flechte mit Aether ausgezogen und das Filtrat verdampft; der Rückstand wird in Kalkmich gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag aus heissem Alkohol krystallisirt; man löst dann in einer ungenügenden Menge Aether, um eine darin schwerlösliche Substanz abzuscheiden; dampft das Filtrat ein und krystallisirt nochmals aus heissem Alkohol. Einfacher ist es, die Flechte mit einer dünnen Kalkmilch zu maceriren, und das Filtrat sogleich mit Salzsäure zu neutralisiren; der gallertartige Niederschlag wird nach dem Abtropfen und Abwaschen auf einer Gypsplatte getrocknet und dann aus heissem Alkohol krystallisirt.

Die Orsellsäure schmilzt bei 153° zu einer Flüssigkeit, die sich bei etwas höherer Temperatur leicht unter Kohlensäureentwickelung und Bildung von Orcin zersezt; bei Kochen mit Wasser bildet sich unter Aufnahme der Elemente desselben Orsellinsäure; beim Kochen mit Weingeist entsteht rasch Orsellinsäure-Aethyl, daher bei der Darstellung von Orsellsäure das Sieden mit Alkohol zu vermeiden ist. Beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien geht die Orsellsäure leicht zuerst in Orsellinsäure über, letztere zerfällt dann rasch in Kohlensäure und Orcin. Chlorkalk färbt die Orsellsäure tief roth, ein Ueberschuss zerstört die Farbe rasch. Bei Einwirkung von Brom auf Orsellsäure in ätherischer Lösung entsteht Dibromorsellsäure ($C_{32}H_{12}Br_2O_{14}$), weisse Prismen, die bei 179° schmelzen und weiter erhitzt sich leicht zersetzen, und Tetrabromorsellsäure ($C_{32}H_{10}Br_4O_{14}$), blassgelbe Prismen, die bei 157° schmelzen. In ammoniakalischer Lösung färbt

[1]) Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 157; Bd. 54, S. 261; Bd. 61, S. 72; Pharm. Centralbl. 1842, S. 139; 1845, S. 721. Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. 68, S. 57; Bd. 125, S. 353; Pharm. Centralbl. 1848, S. 316; Chem. Centralbl. 1863, S. 855; 1867, S. 635. Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 68, S. 112. Hesse, Ebendas. Bd. 139, S. 22; Chem. Centralbl. 1866, S. 673.

Orsellsäure sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff schön purpurroth. Eine basische Lösung von Orsellsäure reducirt beim Erhitzen Silber- und Goldsalz.

Die Orsellsäure verbindet sich mit den Alkalien zu krystallisirbaren in Wasser löslichen Verbindungen; das neutrale orsellsaure Ammoniak wird durch basisches Bleiacetat und durch salpetersaures Silber gefällt, der letztere Niederschlag zersetzt sich schnell unter Abscheidung von Silber. Durch Lösen der Säure in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Auskochen des Niederschlags mit Alkohol und Filtriren wird das Barytsalz, $BaO . C_{32} H_{13} O_{13}$, in Krystallen erhalten; beim Kochen mit Wasser geht dieses Salz leicht in orsellinsaures Salz über; nach Hesse wird aus einer verdünnten Lösung von Lecanorsäure in Barytwasser durch Kohlensäure nur der freie Baryt gefällt; die neutrale Lösung des Barytsalzes hält sich dann längere Zeit unverändert.

Betaorsellsäure nennt Stenhouse eine Flechtensäure aus einer Varietät der *Roccella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung, welche nach ihm die Zusammensetzung $= C_{31} H_{16} O_{15}$, sonst im Wesentlichen die Eigenschaften der Alphaorsellsäure zeigt, nur ausser der verschiedenen Zusammensetzung sich auch etwas weniger löslich in kochendem Wasser zeigen soll.

Erythrinsäure.

Erythrin [1]). Eine Flechtensäure, von Heeren zuerst dargestellt von Schunck, Stenhouse und von Hesse untersucht. Zusammensetzung: $C_{40} H_{22} O_{20} + 3 HO$. Sie findet sich in der *Roccella fuciformis Ach.*, vielleicht auch in einigen Arten Lecanora. Die Erythrinsäure krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in feinen, geruch- und geschmacklosen Nadeln, die sich in 240 Thln. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, schwierig in Aether (328 Thle. bei 20°) lösen.

Die Erythrinsäure lässt sich durch Ausziehen der Flechte mit Ammoniak oder mit Alkohol, am besten durch Maceriren mit Kalkmilch und Fällen des Filtrats mit Salzsäure darstellen; die gallertartige Masse wird wie die Lecanorsäure gereinigt.

Die krystallisirte Erythrinsäure verliert bei 100° alles Krystallwasser, sie schmilzt bei 150°; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Bildung von Orcin und Kohlensäure. Durch Kochen mit Wasser zerfällt Erythrinsäure in Orsellinsäure und Pikroerythrin; letzteres zerlegt sich bei fortgesetztem Kochen in Erythrit und Orsellinsäure, welche Säure aber dann weiter zersetzt wird in Orcin und Kohlensäure:

---

[1]) Heeren, Schweigg. Journ. Bd. 59, S. 313. Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 31. Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 61, S. 64 Stenhouse, Ebendas. Bd. 68, S. 72. Hesse, Ebendas. Bd. 117, S. 304; Bd. 139, S. 29. Strecker, Ebendas. Bd. 68, S. 111.

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{20}}_{\text{Erythrinsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}}$$

$$\underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + 2\,HO = \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + C_2O_4$$

Danach kann die Erythrinsäure als zweifach-orsellinsaures Erythrit, das Pikroerythrin als einfach-orsellinsaures Erythrit angesehen werden. Beim Kochen mit Alkalien erfolgt die Zerlegung der Erythrinsäure leichter noch als durch Wasser. Beim Kochen mit absolutem Alkohol bildet sich Pikroerythrin und Orsellinsäure-Aether; beim Kochen mit Amylalkohol neben dem ersteren Producte orsellinsaures Amyl.

Erythrinsäure in Berührung mit wässerigem Ammoniak absorbirt an der Luft begierig Ammoniak, sich roth färbend (Bildung von Orseille); gelöster Chlorkalk färbt die Säure violett, durch überschüssigen Chlorkalk wird die Farbe sogleich zerstört. Die alkoholische Lösung von Erythrinsäure wird durch wenig Eisenchlorid roth gefärbt. Chlorgas zersetzt das in Wasser vertheilte Erythrin unter Bildung einer harzartigen Masse. Brom verwandelt die in Aether vertheilte Erythrinsäure in Tribromerythrinsäure, $C_{40}H_{19}Br_3O_{20}$, welche weisse Krystalle bildet, die durch Kochen mit Alkohol zersetzt werden unter Bildung von gebromtem Orsellinsäure-Aethyl und gebromtem Pikroerythrin.

Die Erythrinsäure ist eine schwache Säure; ihre mit Magnesia frisch bereitete Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, $3\,PbO\,.\,C_{40}H_{22}O_{20}$.

Beta-Erythrinsäure.

Nach Menschutkin[1]) und Lamparter[2]) fand sich zuweilen in einer Valparaisoflechte, einer Varietät von *Roccella tinctoria*, eine von der gewöhnlichen Erythrinsäure etwas differirende β-Erythrinsäure, $C_{42}H_{24}O_{20} + 2\,HO$, welche, nach der gleichen Methode wie die anderen Flechtensäuren dargestellt, ein weisses krystallinisches Pulver ist, das bei 115° bis 116° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt; aber die übrigen Eigenschaften der gewöhnlichen Erythrinsäure zeigt. Es löst sich in Barytwasser, wird aber durch Kohlensäure vollständig daraus gefällt; mit Alkohol einige Zeit gekocht giebt es orsellinsaures Aethyl und β-Pikroerythrin; beim Kochen mit Wasser giebt es Orsellinsäure und β-Pikroerythrin (s. S. 184):

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\beta\text{-Erythrinsäure}} = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{26}H_{16}O_{12}}_{\beta\text{-Pikroerythrin}}$$

---

[1]) Bullet. de Soc. chim. [2] Bd. 2, S. 424; Jahresber. 1864, S. 548. [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 243; Jahresber. 1865, S. 589.

Orsellinsäure.

Erythrelinsäure. Alphaorsellinsäure. Zum Theil als Lecanorsäure beschrieben. Ein durch Zersetzung verschiedener Flechtensäuren entstehendes Product; es entsteht aus Orsellsäure, Erythrinsäure, Evernsäure u. a. beim Kochen mit reinem Wasser, leichter mit Baryt- oder Kalkwasser. Zusammensetzung: $C_{16}H_8O_8$.

Die Orsellinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, sie schmeckt sauer und bitter; sie löst sich leicht in heissem Wasser, in kaltem oder heissem Weingeist und in (4,5 Thln.) Aether.

Zur Darstellung von Orsellinsäure neutralisirt man rohe gallertartige Orsellsäure genau mit Baryt- oder Kalkwasser, und erhitzt bis zur Lösung, bei Zusatz von Salzsäure fällt dann Orsellinsäure aus, die mit Wasser abgewaschen und danach aus schwachem warmen Weingeist krystallisirt wird. Die Bildung erfolgt hier einfach durch Spaltung unter Aufnahme von Wasser, ohne Entstehung anderer Producte:

$$\underbrace{C_{32}H_{14}O_{14}}_{\text{Orsellsäure}} + 2\,HO = 2\,.\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}}$$

Durch die gleiche Behandlung wie aus Orsellsäure wird die Orsellinsäure aus Erythrinsäure, Evernsäure oder Betaorsellsäure dargestellt, hierbei entstehen als gleichzeitige Producte aus ersterer Pikroerythrin, aus Evernsäure Evernin und aus Betaorsellsäure Roccellin.

Die Orsellinsäure schmilzt bei 176° und zerfällt dann leicht in Orcin und Kohlensäure; sie wird beim fortgesetzten Kochen mit Wasser oder Alkalien in gleicher Weise zerlegt; mit Ammoniak in Berührung färbt sie sich leicht an der Luft; Chlorkalklösung färbt sie vorübergehend violett. Die orsellinsauren Alkalien und Erdalkalien sind leicht in Wasser löslich, das Barytsalz ist $BaO.C_{16}H_7O_7$, es ist in Wasser und Weingeist löslich; die Salze werden besonders leicht bei Ueberschuss von Base durch Erhitzen zersetzt unter Bildung von Carbonat.

Wird die ätherische Lösung von Orsellinsäure vorsichtig mit Brom versetzt, so entsteht Dibromorsellinsäure, $C_{16}H_6Br_2O_8$, kleine weisse Prismen, welche sich schwieriger in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether lösen; die Säure zersetzt sich beim Erhitzen vor dem Schmelzen; sie wird durch Kochen mit Wasser und wässerigen Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure zerlegt; beim Kochen mit Wasser allein entsteht zugleich eine farblose krystallisirbare Substanz, vielleicht Dibromorcin.

Beim Kochen mit Alkohol, Holzgeist oder Amylalkohol bilden sich die entsprechenden Orsellinsäure-Aether; die gleichen Verbindungen entstehen auch unmittelbar aus Orsellsäure oder Erythrinsäure beim Kochen mit den entsprechenden Alkoholen.

Orsellinsaures Aethyloxyd, von Heeren als Pseudorerythrin, von Kane als Erythrin bezeichnet, und je nach seiner Darstellung für lecanorsauren, orsellsauren oder erythrinsauren Aether gehalten, hat die

Zusammensetzung $C_4H_5O \cdot C_{16}H_7O_7$; es krystallisirt in weissen Nadeln oder Blättchen, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, auch leicht in Weingeist oder Aether löslich sind.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Orsellsäure oder Orsellinsäure mit absolutem Alkohol einige Stunden gekocht; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich der Aether krystallinisch ab; die meistens gelb gefärbten Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt, nach Stenhouse am besten aus Benzol, welches den Aether löst, Pikroerythrin und andere Unreinigkeiten aber ungelöst lässt. Beim Kochen von Erythrinsäure mit Alkohol bildet sich neben Orsellinsäure-Aether Pikroerythrin. Bei Anwendung von wasserhaltendem Alkohol ist die Ausbeute an Flechtensäure-Aether geringer, weil ein Theil der Säure hierbei in Orcin und Kohlensäure zerfällt.

Der Orsellinsäure-Aether schmilzt beim Erhitzen (nach Kane bei 104°), und zersetzt sich bei höherer Temperatur; beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien bildet sich Kohlensäure, Alkohol und Orcin; die ammoniakalische Lösung des Aethers färbt sich an der Luft leicht roth; sie reducirt Gold- und Silberlösung; sie fällt bei Abschluss der Luft Bleisalze, einen weissen Niederschlag, $7\,PbO \cdot C_{20}H_{12}O_8$, bildend. Die wässerige Lösung des Orsellinsäure-Aethers verändert sich beim längeren Stehen an der Luft und absorbirt Sauerstoff, es bildet sich zuerst eine braune extractartige Masse, später eine krystallinische Substanz; Kane hat die erste als Amerythrin, die letztere als Telerythrin bezeichnet.

Bei Einwirkung von Brom auf Orsellinsäure entsteht Dibromorsellinsäure-Aether, der beim Kochen mit Baryt sich leicht zersetzt unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt und einem rothen harzartigen Zersetzungsproducte des Dibromorcins. Bei Einwirkung von Chlor entsteht Dichlororsellinsäure-Aether.

Bei Einwirkung von Chlorjod auf Orsellinsäure-Aether entsteht Dijodorsellinsäure-Aether, $C_4H_5O \cdot C_{16}H_5J_2O_7$. Diese Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von Chlorjod und Orsellinsäure-Aether in verdünntem wässerigen Lösungen, und Umkrystallisiren des weissen Niederschlags zuerst aus Schwefelkohlenstoff, zuletzt aus Alkohol. Der Dijodorsellinsäure-Aether löst sich wenig in kochendem Wasser oder kaltem Spiritus, leichter in kochendem Alkohol, in Benzol oder Schwefelkohlenstoff. Er schmilzt über 100°, und zersetzt sich unter Entwicklung von Joddämpfen.

Orsellinsaures Methyloxyd, $C_{18}H_{10}O_8 = C_2H_3O \cdot C_{16}H_7O_7$, bildet sich bei Anwendung von Holzgeist in gleicher Weise wie der Aethyläther. Er krystallisirt in glänzenden Krystallnadeln, die sich leicht in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether lösen; und sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen.

Der Orsellin-Methyläther zeigt dasselbe Verhalten wie der Methyläther. Beim Behandeln mit Chlorjod entsteht Dijodorsellinsäure-

methyläther, $C_2H_3O.C_{16}H_5J_2O_7$, der in Nadeln krystallisirt, er löst sich in kochendem Wasser, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Orsellinsaures Amyloxyd, $C_{26}H_{18}O_8 = C_{10}H_{11}O.C_{16}H_7O_7$, bildet sich neben Pikroerythrin beim Kochen von Erythrinsäure mit Amylalkohol; wird die so erhaltene Masse mit Wasser gekocht, so entweicht das überschüssige Fuselöl, und der Amyläther scheidet sich als ein farbloses Oel ab, welches nach dem Erkalten erstarrt und durch Abgiessen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Der Orsellin-Amyläther bildet farblose glasglänzende Krystalle, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Amylalkohol und Aether lösen; sie schmelzen bei 76° und destilliren bei höherer Temperatur unverändert über; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett und Chlorkalk blutroth; der Aether löst sich in wässerigem Ammoniak und in Sodalauge, beim Kochen mit Barytwasser wird er unter Bildung von Orcin und Kohlensäure zersetzt. Bei langsamer Einwirkung von Brom entsteht Dibromorsellinsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O.C_{16}H_5Br_2O_7$, das in weissen Prismen krystallisirt, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und wässerigem Ammoniak lösen; die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen weissen amorphen Niederschlag, $2PbO.C_{26}H_{16}Br_2O_8$.

Pikroerythrin.

Erypikrin. Einfach-orsellinsaures Erythrit[1]). Zersetzungsproduct der Erythrinsäure. Zusammensetzung: $C_{24}H_{16}O_{14}$ oder $C_{16}H_7O_7$ $C_8H_9O_7$.

Das Pikroerythrin bildet farblose seidenglänzende Krystallnadeln von eigenthümlichem süsslichen und zugleich stark bitterm Geschmack; sie lösen sich leicht in heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether.

Zur Darstellung von Pikroerythrin wird Erythrinsäure für sich allein oder nach Neutralisation mit Kalk oder Baryt kurze Zeit mit Wasser gekocht; es bildet sich neben Orsellinsäure Pikroerythrin, welches letztere beim Eindampfen der Mutterlauge krystallisirt:

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{20}}_{\text{Erythrinsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}}$$

Auch beim Kochen der Erythrinsäure mit Alkohol oder Amylalkohol bildet sich Pikroerythin neben dem betreffenden Orsellinsäure-Aether; bei Anwendung von Amylalkohol soll das Pikroerythrin besonders leicht rein erhalten werden; das Product der Einwirkung dieses Alkohols auf Erythrinsäure wird mit Wasser gekocht und dann auf ein feuchtes Filter

[1]) Heeren, Schweigg. Journ. Bd. 59, S. 325. Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 35. Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 61, S. 75. Stenhouse, Ebendas. Bd. 68, S. 76. Strecker, Ebendas. Bd. 68, S. 110. Hesse, Ebend. Bd. 117, S 320. Jahresber. 1861, S. 700. De Luynes, Jahresber. 1864, S. 592.

gebracht; aus dem Filtrat scheidet sich das Pikroerythrin in reinen weissen Nadeln ab.

Das Pikroerythrin wird beim Erhitzen zersetzt unter Bildung von Orcin. Beim längeren Kochen mit Wasser oder mit wässerigen Alkalien zerfällt es in Orcin, Kohlensäure und Erythrit; von Chlorkalk und von Ammoniak bei Zutritt von Luft wird es ähnlich wie die Orsellinsäure gefärbt:

$$\underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + 2HO = \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + C_2O_4$$

Das Beta-Pikroerythrin (s. S. 180) krystallisirt in farblosen Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, und zeigt die wesentlichen Reactionen des gewöhnlichen Pikroerythrins; beim Kochen mit Barytwasser giebt es Erythrit und Beta-Orcin:

$$\underbrace{C_{26}H_{16}O_{12}}_{\beta\text{-Pikroerythrin}} + 4HO = \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + \underbrace{C_{16}H_{10}O_4}_{\beta\text{-Orcin}} + C_2O_4$$

Erythrit.

Erythromannit, Erythroglucin, Pseudo-Orcin[1]). Zersetzungsproduct der Erythrinsäure und des Pikroerythrins, wahrscheinlich identisch mit dem Phycit der Alge *Protococcus vulgaris* (s. S. 76). Zusammensetzung: $C_8H_{10}O_8$, oder $C_8H_6O_4 + 4HO$, wonach das Erythrit als vieratomiger Alkohol zu betrachten ist; es schliesst sich so der Reihe des Mannits an.

Das Erythrit bildet grosse wasserhelle quadratische Krystalle von schwach süssem Geschmack; es löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Aether.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Erythrin oder Pikroerythrin mit etwas überschüssigem Kalk und Wasser gekocht, das Filtrat mit Kohlensäure gefällt und die Lösung nach Abscheidung des Niederschlags im Wasserbad zum Syrup eingedampft und dieser mit Alkohol versetzt; die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. De Luynes erhitzt die feuchte Erythrinsäure mit nicht zu viel gelöschtem Kalk bei Abschluss der Luft auf 150° etwa 2 Stunden lang; nach dem Eindampfen des durch Ausziehen mit

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd 68, S. 78; Bd. 70, S. 225. Strecker, Ebendas. Bd. 68 S. 111. Hesse, Ebendas. Bd. 117, S. 327; Jahresber. 1861, S. 702. De Luynes, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 125, S. 252; Bd. 128, S. 330; Bd. 132, S. 353; Chem. Centralbl. 1863, S. 691; Jahresber. 1862, S. 479; 1863, S. 503; 1864, S. 497; Annal. de chim. et de phys. [4] Bd. 2, S. 385. Sell, Chem. Centralbl. 1865, S. 1144; Jahresber. 1865, S. 507.

Wasser erhaltenen Filtrats krystallisirt Orcin, und die Mutterlauge giebt mit Aether behandelt Erythrit.

Das Erythrit schmilzt bei 120°, bis nahe zum Sieden erhitzt ist es nach dem Erkalten eine zähe Masse, die beim Schütteln dann unter starker Wärmeentwickelung plötzlich krystallisirt. Bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich unter theilweiser Zersetzung und Verbreitung eines Caramelgeruchs. In concentrirter Lösung mit Platinschwarz in Berührung absorbirt es so rasch Sauerstoff, dass die Masse sich bis zum Glühen erhitzt. Bei langsamer Oxydation des gelösten Erythrits bildet sich eine Säure $C_8H_8O_{10}$ (Erythroglucinsäure?). Chlorphosphor und Chlor zersetzen das Erythrit. Mit starker Salzsäure in geschlossenen Röhren längere Zeit auf 100° erhitzt giebt es Chlorwasserstoff-Erythrit, $C_8H_6O_4 . 2HCl$; farblose Krystalle, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen, bei 145° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Erythrit wird weder durch Einwirkung von Ammoniak und Luft noch durch Chlorkalk gefärbt; beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 240° giebt es essigsaures Salz, Oxalsäure und Wasserstoff; mit starker Jodwasserstoffsäure von 1,99 specif. Gewicht erhitzt, wird es zu Butylen-Jodwasserstoff (isomer mit Butyljodür) reducirt:

$$\underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + 7HJ = \underbrace{C_8H_8 . HJ}_{\substack{\text{Butylen-}\\ \text{Jodwasserstoff}}} + 8HO + 6J$$

Salpetersäure oxydirt das Erythrit, in verdünnter Lösung bildet sich fast nur Oxalsäure; in concentrirterer Lösung mit starker Salpetersäure behandelt bildet sich Erythritsäure (Erythromannitsäure), deren Barytsalz $2BaO . C_8H_6O_8 + 2HO$ ist, ein weisses in Alkohol unlösliches Pulver; das Bleisalz ist $2PbO . C_8H_6O_8$.

Wird gepulvertes Erythrit in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure langsam eingetragen und die Lösung mit einem gleichen Volum Vitriolöl gemischt, so erstarrt die Masse nach einer halben Stunde zu einem Krystallbrei, der nach dem Abtropfen und Abwaschen mit Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirt grosse glänzende Krystallblätter von Nitroerythrit giebt $= C_8H_6(NO_4)_4O_8$, welche bei 60° schmelzen, stark erhitzt mit Flamme verbrennen, und beim Stoss, besonders wenn mit Sand gemischt, heftig verpuffen.

Beim Auflösen des Erythrits in 20 bis 30 Thln. concentrirter Schwefelsäure und Erwärmen auf 60° bis 70° bildet sich Erythritschwefelsäure, welche von 2 Atomen Erythrit: $C_{16}H_{20}O_{16}$ derivirt. Das Barytsalz dieser Säure $= 3BaO . C_{16}H_{17}O_{13} . S_6O_{18}$ ist eine halbkrystallinische hygroskopische Masse; das Kalksalz $3CaO . C_{16}H_{17}O_{13} . S_6O_{18}$ ist amorph; beide Salze verlieren das Krystallwasser erst bei der Zersetzungstemperatur. Das Bleisalz $3PbO . C_{16}H_{23}O_{19} . S_6O_{18}$ ist amorph und zersetzt sich schon bei 100°, ehe alles Krystallwasser fortgegangen ist.

Mit Weinsäure erhitzt bildet sich die Erythromannit-Weinsäure,

$C_{64}H_{50}O_{82}$, deren Kalksalz die Zusammensetzung $9\,CaO\,.\,C_{64}H_{41}O_{73} + 6\,HO$ hat. Das Erythrit verbindet sich beim Erhitzen auch mit Essigsäure, Benzoësäure und Stearinsäure unter Abscheidung von Wasser, die Verbindungen sind noch nicht rein dargestellt.

Orcin.

Dieser Körper, von Robiquet[1]) zuerst aus *Variolaria dealbata* dargestellt, scheint in den verschiedenen zur Darstellung von Orseille und Lackmus verarbeiteten Flechten auch fertig gebildet enthalten zu sein; er entsteht aber hauptsächlich aus den verschiedenen Bestandtheilen dieser Flechten: Orsellsäure, Erythrinsäure u. s. w., und deren Zersetzungsproducten als das letzte Product beim fortgesetzten Kochen mit wässerigen Basen oder durch trockne Destillation. Nach Hlasiwetz bildet er sich auch beim Schmelzen von Aloë mit Kalihydrat in reichlicher Menge neben Paraoxybenzoësäure. — Zusammensetzung des wasserfreien Orcin: $C_{14}H_8O_4$; krystallisirt enthält es noch 2 At. HO.

Das Orcin krystallisirt aus seiner syrupdicken wässerigen Lösung in farblosen monoklinischen Prismen $C_{14}H_8O_4 + 2\,HO$, die bei 58° schmelzen, wobei das Wasser fortgeht; das wasserfreie Orcin krystallisirt aus Aether in weissen Krystallen, es schmilzt bei 86°; es siedet unzersetzt bei 290°; das specifische Gewicht des Dampfes ist 4,2.

Das Orcin schmeckt süsslich ekelerregend, es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; auf Zusatz von Chlornatrium scheidet es sich aus der wässerigen Lösung fast vollständig aus.

Zur Darstellung von Orcin kocht man Orsellsäure oder Erythrinsäure längere Zeit mit Wasser allein oder unter Zusatz von etwas Kalk und Baryt, entfernt danach die Base durch Kohlensäure und zieht den beim Abdampfen des Filtrats im Wasserbad bleibenden Rückstand mit Alkohol aus; beim Verdampfen der alkoholischen Lösung krystallisirt unreines Orcin, welches durch Behandeln mit Thonerdehydrat oder Thierkohle in wässeriger Lösung oder durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird.

Nach De Luynes ist es besser, um die Bildung färbender Substanzen zu vermeiden, die feuchte Erythrinsäure mit gelöschtem Kalk bei Abschluss der Luft auf 150° unter verstärktem Druck zu erhitzen; aus dem Filtrat erhält man durch Abdampfen und Ausziehen mit Aether

---

[1]) Robiquet, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 42, S. 245; Bd. 58, S. 320. Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 27, S 140. Schunck, Ebendas. Bd. 41, S. 157; Bd. 54, S. 259. Stenhouse, Ebendas. Bd. 68, S. 93 u. 99; Jahresber. 1864, S. 550. Strecker, Ebendas. Bd. 68, S. 108. De Luynes, Annal. de chim. et de phys. (4) Bd. 6, S. 184; Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. 130, S. 31; Bd. 136, S. 72; Jahresber. 1862, S. 503 u. 559; 1864, S. 550; 1865, S. 591. Lamparter, Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. 134, S. 243; Jahresber. 1865, S. 589.

farbloses Orcin. Auch durch Destilliren in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhält man reines farbloses Orcin.

Es färbt sich an Luft und Licht bald röthlich; bei Einwirkung von Chlor, von Brom und von Chlorjod entstehen Substitutionsproducte (s. folg. S.); Chlorkalk färbt Orcin tief violett, dann braun und zuletzt gelb; Eisenchloridlösung färbt es violett. Concentrirte Salpetersäure bewirkt eine lebhafte Oxydation unter Bildung rother harzartiger Massen, bei fortgesetzter Einwirkung entsteht Oxalsäure. Gepulvertes Orcin absorbirt die Dämpfe von Salpetersäure, es bildet sich ein rother Farbstoff, der in Alkohol und Aether, wenig in Wasser löslich ist, Wolle und Seide roth färbt, durch Alkalien violett wird und mit Acetat von Thonerde und Blei bei Zusatz von Ammoniak blaue Niederschläge giebt. Chromsäure verwandelt Orcin in einen braunen Körper; concentrirte Schwefelsäure giebt eine Sulfosäure (s. S. 188), Jodwasserstoff wirkt nicht darauf ein. Schmelzendes Alkali oxydirt es nicht. In Berührung mit Alkalien färbt es sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch roth oder braun. Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron oder Kali verwandelt Orcin sich unter Einfluss von Luft und Ammoniak in den blauen Farbstoff des Lackmus (s. d. A. S. 191).

Orcin verwandelt sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff in das gefärbte Orceïn (s. S. 190); trocknes Ammoniak wird von einer ätherischen Lösung von Orcin absorbirt; es bilden sich farb- und geruchlose Octaëder von Orcin-Ammoniak: $C_{14}H_8O_4.NH_3$, welches sich in Alkohol leicht, in Aether schwer löst und an der Luft sich rasch färbt.

Essigsäurehydrat wirkt nicht auf Orcin ein; beim Behandeln desselben mit Chloracetyl entsteht schon in der Kälte Diacetylorcin, $C_{22}H_{12}O_8 = C_{14}H_6(C_4H_3O_2)_2O_4$, ein in farblosen Nadeln krystallisirender, bei 25° schmelzender Körper, der sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löst; Ammoniak verwandelt es unter Einwirkung von Luft in Orceïn; wässerige Alkalien zerlegen es in der Wärme in Essigsäure und Orcin.

Chlorbutyryl, Chlorbenzoyl und Chlorsuccinyl wirken in ähnlicher Weise wie das Chloracetyl ein; die Verbindungen verhalten sich dem Acetylorcin ähnlich. Das Dibutyrylorcin, $C_{14}H_6(C_8H_7O_2)_2O_4$, ist farblos und flüssig; das Dibenzoylorcin, $C_{14}H_6(C_{14}H_5O_2)_2O_4$, bildet farblose Krystallnadeln.

Beim Erhitzen von Orcin mit Stearinsäure auf 250° bildet sich eine wachsartige Masse.

Orcin zersetzt beim Schmelzen kohlensaures Natron unter Austreibung von Kohlensäure; aus einer wässerigen Lösung von Kalisilicat scheidet es Kieselsäure ab. Die wässerige Lösung von Orcin fällt Bleiessig; der weisse Niederschlag $4\,PbO.C_{14}H_6O_2$ färbt sich an der Luft bald roth. Wässeriges Orcin löst Kalk und Barythydrat in reichlicher

Menge; beim Erhitzen so wie auf Zusatz von Alkohol scheiden sich Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung ab.

Orcinlösung schützt organische Stoffe vor Fäulniss.

Trichlororcin[1]), $C_{14}H_5Cl_3O_4$, bildet sich am leichtesten bei Behandlung von Orcin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure; es krystallisirt in farblosen Nadeln, löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol; es schmilzt bei 159° und sublimirt stärker erhitzt zum Theil unzersetzt; kochende wässerige Alkalien verändern es nicht.

Monobromorcin[2]), $C_{14}H_7BrO_4$, wird durch Versetzen der wässerigen Orcinlösung (1 Mol.) mit Bromwasser (1 Mol.) erhalten. Es bildet weisse Krystalle, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen; es schmilzt bei 135°, fängt bei 100° schon an zu sublimiren; bei höherer Temperatur wird es zersetzt.

Tribromorcin[3]): $C_{14}H_5Br_3O_4$. Dieser Körper scheidet sich aus einer wässerigen Orcinlösung nach Zusatz von hinreichend Bromwasser als fast farbloser Niederschlag ab; durch Umkrystallisiren aus Branntwein wird es in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff zersetzen.

Trijodorcin[4]), $C_{14}H_5J_3O_4$, wird durch vorsichtiges Eintröpfeln von Chlorjod in eine verdünnte wässerige Lösung von Orcin erhalten; die hierbei sich bildende gelbbraune klebende Masse wird nach dem Abwaschen mit Wasser mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, und die hierbei erhaltene Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Trijodorcin stellt durchsichtige bräunliche Tafeln dar, die sich nicht in Wasser, reichlicher in Alkohol, leicht in Aether oder Schwefelkohlenstoff lösen; beim Erhitzen, so wie durch Auflösen in Salpetersäure oder Alkalien werden sie zersetzt.

Orcinschwefelsäure[5]). Von Hesse dargestellt durch Auflösen von Orcin in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure bei 60° bis 80° Wärme. Das in Wasser wenig lösliche Bleisalz, durch Aether vom beigemengten Orcin befreit, ist $2\,PbO.C_{14}H_8O_4.S_4O_{12}$; es bildet perlmutterglänzende Krystallblättchen, die sich wenig in Wasser, leichter in Essigsäure lösen.

Das Barytsalz krystallisirt in farblosen Prismen, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen, und sich in der Wärme leicht bräunen.

---

[1]) Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 271. Stenhouse, Ebend. Bd. 57, S. 97. De Luynes, Ebend. Bd. 130, S. 34. — [2]) Lamparter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 258. — [3]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 88, S. 96. Lamparter, Ebend. Bd. 134, S. 257. Hesse, Ebend. Bd. 117, S. 312. Laurent u. Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 304. — [4]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 211; Jahresber. 1864, S. 550. — [5]) Hesse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 324. —

Betaorcin.

Eine dem gewöhnlichen Orcin homologe Verbindung. Zusammensetzung: $C_{16}H_{10}O_4$. Das Betaorcin ist zuerst als Zersetzungsproduct der Usninsäure [1]), später durch Zersetzung der Beta-Erythrinsäure oder des Beta-Pikroerythrins (vergl. S. 180) [2]) dargestellt. Es wird durch Sublimation leicht in schönen weissen Nadeln erhalten, die sich reichlich in heissem Wasser, in Weingeist und Aether lösen; Aether entzieht es vollständig der wässerigen Lösung, es schmeckt süsslich und reagirt neutral. Es schmilzt noch nicht bei 109°, verflüchtigt sich aber schon unter 100° langsam; in einer Retorte erhitzt destillirt es vollständig über, wobei das Destillat bald krystallinisch erstarrt.

Zur Darstellung von Betaorcin wird Usninsäure mit Kalk- oder Barytwasser längere Zeit gekocht und der trocknen Destillation unterworfen:

$$\underbrace{C_{36}H_{18}O_{14}}_{\text{Usninsäure}} + 2\,HO = \underbrace{2\,.\,C_{16}H_{10}O_4}_{\text{Betaorcin}} + 2\,C_2O_4$$

Durch Auskochen des Destillats mit Wasser, Verdampfen der Lösung zur Syrupsconsistenz, und Reinigen der so erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser oder schwachem Alkohol wird reines Betaorcin erhalten. Auch durch Zersetzen von Betapikroerythrin durch Kochen mit Barytwasser wird das Betaorcin in gleicher Weise dargestellt wie das Orcin aus Pikroerythrin; durch Behandeln der vom Baryt befreiten und eingedampften Lösung mit Aether wird Betaorcin gelöst, während Erythrit ungelöst zurückbleibt:

$$\underbrace{C_{26}H_{16}O_{12}}_{\text{Betapikroerythrin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{16}H_{10}O_4}_{\text{Betaorcin}} + \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + C_2O_4$$

Das Betaorcin verhält sich gegen Salpetersäure, Chromsäure, Brom, Chlorkalk und die meisten Reagentien wie gewöhnliches Orcin; bei Einwirkung von Ammoniak und Luft färbt reines β-Orcin sich sehr langsam, unreines sehr rasch blutroth (Lamparter); auch in Berührung mit reinem oder kohlensaurem Kali färbt es sich an der Luft roth. Die wässerige Lösung von Betaorcin wird durch Eisenchlorid schwarzviolett, durch Bleiessig weiss gefällt.

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 68, S. 104. — [2]) Mentschutkin, Jahresber. 1864, S. 549. Lamparter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 248.

Orceïn.

Flechtenroth [1]) Ein wesentlicher Bestandtheil der Orseille. Zusammensetzung: wahrscheinlich $C_{14}H_7NO_6$; es entsteht dann aus Orcin, Ammoniak und Sauerstoff unter Abscheidung von Wasser:

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 + 6O = C_{14}H_7NO_6 + 4HO.$$

Ein amorphes rothes Pulver, das sich wenig in Wasser, leicht und mit scharlachrother Farbe in Alkohol löst; in Aether ist es kaum löslich.

Zur Darstellung von Orceïn lässt man gepulvertes Orcin einige Tage in feuchter ammoniakhaltender Luft stehen, löst dann in Wasser und übersättigt mit Essigsäure, wobei Orceïn sich abscheidet. Durch Sättigen der Orseille (s. unten) mit Salzsäure, Eintrocknen und Ausziehen mit Alkohol wird das Orceïn unrein erhalten. Das Orceïn wird beim Erhitzen zersetzt, durch reducirende Körper wird es entfärbt; Zink bildet in saurer Lösung Leucorceïn, auf Zusatz von Ammoniak fällt dieses mit Zinkoxyd verbunden nieder: $2ZnO.C_{14}H_9NO_6$, an der Luft färbt das Leucorceïn sich schnell wieder. Auch Schwefelwasserstoff entfärbt das Orceïn. Es absorbirt Chlor und bildet damit Chlororceïn (?). In kohlensaurem Kali oder Natron gelöst, absorbirt Orceïn noch weiter Sauerstoff und bildet den blauen Farbstoff des Lackmus. Mit Alkali gekocht entwickelt es Ammoniak.

Das Orceïn löst sich in wässerigen Alkalien mit Purpurfarbe, in wässerigem Ammoniak mit violetter Farbe; neutrale Salze fällen aus den alkalischen Lösungen eine Verbindung des Alkali mit Orceïn; durch Vermischen der alkalischen Orceïnlösung mit Metallsalzen bilden sich rothe Metalllacke.

Das Bleisalz, $2PbO.C_{14}H_7NO_6$, ist ein schön rother Niederschlag; das Kupfersalz, $2CuO.C_{14}H_7NO_6 + 2HO$, ist purpurbraun; das Silbersalz, $2AgO.C_{14}H_7NO_6$, ist dunkelviolett.

Orseille [2])

nennt man den bald mehr röthlichen, bald mehr violetten Teig, welcher aus verschiedenen Flechten durch Einwirkung von Wasser, Ammoniak und Luft entsteht, dessen färbende Substanz hauptsächlich Orceïn ist. Schon die Römer und Griechen benutzten verschiedene Flechten zum Rothfärben, und seit Jahrhunderten findet die gleiche Verwendung der Flechten in verschiedenen Ländern Europas statt. Seit dem 14. Jahrhundert stellte man zuerst die Orseillefarbe aus den Flechten dar. Zur Darstellung derselben benutzt man theils *Variolaria dealbata*, *V. orcina*,

---

[1]) Robiquet, Annal. de chim. et de pharm. [2] Bd. 42, S. 245. Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 27, S. 145. Kane, Ebendas. Bd. 39, S. 42. Laurent u. Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 306. — [2]) Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 25. Fehling, Handwörterbuch Bd. 5, S. 143. Hofmann, Report of the Internat. Exhibit. 1862, Cl. II, S. 117.

Lecanora tartarea u. s. w., welche in den Pyrenäen, der Schweiz, Scandinavien u. s. w. gesammelt werden (*Orseille de terre, Ors. de Lyon*); jetzt hauptsächlich Roccella-Arten, *R. tinctoria* und *R. fuciformis*, welche von Lima, Angola, Madagascar, dem Cap der guten Hoffnung, Cap-Verd, Madeira, und anderen Orten zu uns kommt (*Ors. de mer*).

Früher stellte man die Orseille so dar, dass man die zerkleinerte Flechte mit Urin übergoss, nach einigen Tagen etwas Kalk zusetzte, auch wohl etwas Arsenik und Alaun; es tritt dann bald Gährung ein; man lässt unter häufigem Umrühren 3 bis 6 Wochen stehen. Statt Urin und Kalk nimmt man jetzt allgemein wässeriges Ammoniak aus Gaswasser, zuweilen unter Zusatz von etwas Kalk. Die farbige weiche und feuchte Masse wird als *Orseille en pâte* in den Handel gebracht, oder auch getrocknet und gemahlen als Persio benutzt.

Diese Orseille enthält ausser dem Farbstoff natürlich die Holzfaser der verwendeten Flechten und alle unreinen Bestandtheile derselben. Man verwendet daher die Orseille, indem man sie mit Wasser auszieht und die klare Flüssigkeit in Vacuumapparat eindampft zur Darstellung des „Orseille-Extracts". Nach dem Vorschlag von Stenhouse wird ein reines Extract jetzt so dargestellt, dass man die Flechten zuerst durch Maceriren mit Kalkmilch extrahirt, das Filtrat mit Säure versetzt und die gefällten Flechtensäuren der Einwirkung von Ammoniak und Luft aussetzt, wobei sich dann eine reinere lebhaftere Farbe bildet.

Guinon, Marnas und Bennet haben zuerst einen Orseille-Kalklack, *pourpre français* von ihnen genannt, dargestellt; die durch Ausziehen mit Ammoniak und Fällen mit Säuren erhaltenen Flechtensäuren werden in wässerigem Ammoniak gelöst, der Luft bei 20° ausgesetzt; sobald die Masse tiefkirschroth ist, wird sie in flachen Gefässen bei 40° bis 70° concentrirt und dann mit Chlorcalcium oder Alaun gefällt; der so erhaltene Lack ist prachtvoll violett oder blau, während die Mutterlauge einen röthlichen Farbstoff gelöst enthält. Durch Behandlung des Kalklacks mit Oxalsäure kann der reine Farbstoff erhalten und aus Alkohol krystallisirt werden.

Es ist wahrscheinlich, dass Orceïn der eigentlich färbende Bestandtheil der Orseille ist; Kane hat ausserdem noch verschiedene andere Substanzen daraus dargestellt, die er Azoerythrin, Erythroleinsäure, Alphaorceïn und Betaorceïn nennt; diese Substanzen sind nur unvollständig bekannt.

Der Orseillefarbstoff widersteht nur wenig den Einwirkungen von Licht, Säuren und Alkalien; die Anwendung dieser Farbe hat daher seit der Entdeckung der Anilinfarbstoffe sehr abgenommen.

Lackmus.

Der Lackmus wird aus verschiedenen Flechten, Roccella-Arten und Lecanora-Arten, dargestellt, hauptsächlich in Holland aus *Lecanora tar-*

tarea. Die gemahlenen Flechten werden wie bei der Orseillebereitung mit Ammoniak übergossen der Luft ausgesetzt, worauf später Alaun, Pottasche und Kalk zugesetzt werden; sobald die höchste Färbung eingetreten ist, wird die blaue Flüssigkeit mit Kreide, Gyps oder Sand gemischt in Kuchen geformt und getrocknet.

Zur Bildung des blauen Farbstoffs ist die Gegenwart von kohlensaurem fixen Alkali neben Ammoniak wesentlich, wie Gélis [1]) zuerst nachwies. Nach de Luynes kann man aus Orcin den reinen Lackmusfarbstoff erhalten, wenn man es mit wässerigem Ammoniak, kohlensaurem Natron und Wasser mehrere Tage bei Zutritt der Luft erwärmt; es scheidet sich aus der so erhaltenen blauvioletten Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure der reine Lackmusfarbstoff [2]) ab, der sich wenig mit hellrother Farbe in kaltem Wasser, mit rother Farbe in Alkohol und mit gelber in Aether löst; die wässerige Lösung wird durch Säuren zwiebelroth, durch Alkalien blauviolett.

Der käufliche Lackmus ist hauptsächlich die blaue Verbindung eines röthlichen Farbstoffs mit Kali, gemengt mit Thonerde, Gyps u. s. w.; dadurch, dass er durch Alkalien blau gefärbt wird, unterscheidet er sich wesentlich von dem Farbstoff der Orseille; dieses Verhalten bedingt seine Verwendung als Mittel zur Erkennung von Basen.

Nach Kane [3]) enthält der Lackmus hauptsächlich Azolitmin, daneben Spaniolitmin, Erythrolitmin und Erythroleïn. Das Azolitmin entspricht annähernd der Zusammensetzung $C_{14}H_7NO_8$; das wären 2 Atome Sauerstoff mehr als das Orceïn, wonach sich seine Bildung aus diesem durch weitere Oxydation erklären würde. Das Azolitmin ist ein braunrothes, wenig in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver; die röthliche Lösung wird durch Alkalien blau. Reducirende Substanzen entfärben es unter Bildung von Leukazolitmin.

Roccellsäure.

Roccellin [4]). Eine in der *Roccella tinctoria* enthaltene schwache Säure. Zusammensetzung nach Hesse: $C_{34}H_{32}O_8$, wonach diese Säure in die Oxalsäurereihe gehören würde. Die Roccellsäure bildet weisse geruch- und geschmacklose Nadeln, die selbst in kochendem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind.

Zur Darstellung dieser Säure wird die *R. tinctoria* mit starkem wässerigen Ammoniak ausgezogen, die verdünnte Lösung mit Chlorcalcium gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Salzsäure zersetzt;

---

[1]) Journ. de pharm. Bd. 24, S. 277. — [2]) De Luynes, Compt. rend. Bd. 59, S. 49; Chem. Centralbl. 1865, S. 127; Jahresber. 1864, S. 551. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 50.

[4]) Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 61, S. 66 u. 78. Kane, Ibid. Bd. 39. S. 28 u. 49. Hesse, Ebend. Bd. 117, S. 332.

die durch Abdampfen erhaltenen Krystalle werden aus Aether umkrystallisirt. Oder man zieht die Flechte mit Aether aus, dampft ein und behandelt den krystallinischen Rückstand mit Boraxlösung; ein Theil der Säure scheidet sich beim Erkalten des Filtrats ab, ein anderer Theil wird durch Zusatz von Salzsäure gefällt, die noch unreine Säure wird in Aether gelöst und mit Thierkohle behandelt.

Die Roccellsäure schmilzt bei 132°, sie siedet bei etwa 200°, wobei ein Theil sich unzersetzt verflüchtigt, während ein anderer Theil in Anhydrid, $C_{34}H_{30}O_6$, übergeht; dieses letztere ist flüssig, ölartig, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Roccellsäure wird von Chlor und Brom nicht angegriffen; nur durch längeres Kochen mit Salzsäure, oder beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie zersetzt. Die Roccellsäure giebt mit Anilin erhitzt ein Roccellphenylamid, $(C_{12}H_5)_2(C_{34}H_{36}O_4)H_2N_2$, ein neutrales in Alkohol und Aether lösliches, bei höherer Temperatur flüchtiges Product. Das Säureanhydrid giebt mit Ammoniak eine Aminsäure.

Die roccellsauren Alkalien sind in Wasser löslich und schwer krystallisirbar; das Baryt-, Kalk-, Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge, $2MO.C_{34}H_{30}O_6$; das roccellsaure Aethyl, $2C_4H_5O.C_{34}H_{30}O_6$, ist ein blassgelbes in Wasser unlösliches Oel.

Parellsäure.

Diese Säure findet sich neben Lecanorsäure in der *Lecanora parella*. Zusammensetzung nach Schunck[1]) $C_{21}H_7O_9$; nach Strecker wahrscheinlich: $C_{18}H_6O_8$ oder $C_{36}H_{12}O_{16}$. Die Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten; sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; die Lösung schmeckt bitter und reagirt sauer.

Durch Ausziehen der Flechte mit Alkohol wird neben Parellsäure die sehr ähnliche Lecanorsäure ausgezogen; die Trennung beider Säuren kann durch Kochen mit Alkohol geschehen, wo die Lecanorsäure in heissem Wasser löslichen Orsellinsäureäther bildet; während Parellsäure unverändert bleibt; oder man behandelt das Gemenge der Säuren mit Barytwasser, wobei sich unlöslicher parellsaurer Baryt abscheidet, aus dem durch Einwirkung von Säuren und Umkrystallisiren aus Alkohol reine Parellsäure erhalten wird.

Die Parellsäure wird durch Kochen mit Salpetersäure zu Oxalsäure; durch Kochen mit Kalilauge wird sie zersetzt; die ammoniakalische Lösung färbt sich langsam an der Luft. Die basische Lösung reducirt beim Erhitzen Gold- und Silbersalz. Das Barytsalz ist krystallinisch und unlöslich im Wasser; das Bleisalz wird durch Fällen einer weingeistigen Lösung von Bleizucker und Parellsäure erhalten.

---

[1]) Schunck, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 274. Strecker, Ebendaselbst Bd. 68, S. 114.

Evernsäure.

Nach Stenhouse[1]) in der *Evernia prunastri* neben Usninsäure enthalten. Zusammensetzung: $C_{34}H_{16}O_{14}$. Die Evernsäure bildet farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln, die sich wenig selbst in kochendem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen.

Die Evernsäure wird erhalten durch Ausziehen der Flechte mit dünner Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure; sie wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt.

Die Säure schmilzt bei 164°; bei der trocknen Destillation bildet sich Orcin; die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelroth; Chlorkalk färbt die Säure gelblich. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge oder Barytwasser zerfällt die Evernsäure in Everninsäure und Orsellinsäure, welche letztere sich rasch weiter in Orcin und Kohlensäure umsetzt:

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure.}}$$

Das evernsaure Kali, $KO.C_{34}H_{15}O_{13}$, scheidet sich krystallinisch ab, wenn die Lösung der Säure in kaustischem Kali mit Kohlensäure gesättigt wird. Das Barytsalz, $BaO.C_{34}H_{15}O_{13}$, ist wenig in Wasser, leicht in siedendem schwachen Weingeist löslich.

Die Everninsäure[2]), $C_{18}H_{10}O_8$, der Zusammensetzung nach der Orsellinsäure homolog, bildet farblose Krystallnadeln oder Blättchen, die in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Zur Darstellung dieser Säure wird Evernsäure mit Barytwasser gekocht, das Filtrat mit Salzsäure gefällt; durch Lösen und Behandeln mit Thierkohle wird die Säure gereinigt. Die Everninsäure schmilzt bei 157°, bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, wobei sich ein farbloses krystallinisches Sublimat bildet. Sie wird durch Chlorkalk gelblich gefärbt; bei Einwirkung von Luft und Ammoniak färbt sie sich nicht, beim Kochen mit Kali bildet sich nicht Orcin. Durch Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Evernitinsäure (s. unten).

Das everninsaure Kali löst sich leicht in kaltem Wasser und in heissem Weingeist; das Barytsalz, $BaO.C_{18}H_9O_7$, krystallisirt aus warmem schwachen Weingeist in Prismen. Das everninsaure Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_{18}H_9O_7$, bildet sich beim Kochen der Evernsäure mit starkem Alkohol neben Orsellinsäureäther. Der Everninsäureäther bildet farblose

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 68, S. 86. Hesse, Ebendaselbst Bd. 117, S. 297. — [2]) Man kann annehmen, dass bei der Umsetzung des Betapikroerythrins in Betaorcin (s. S. 184) jenes zuerst in Everninsäure und Erythrit sich spalte: $\underbrace{C_{26}H_{16}O_{12}}_{\text{Betapikroerythrin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure}} + \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}}$. Es ist aber noch nicht nachgewiesen, dass aus Everninsäure Betaorcin entsteht.

Nadeln, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen und bei 56° schmelzen.

Evernitinsäure. Das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Evernsäure hat nach Hesse die Zusammensetzung $C_{18}H_9(NO_4)_3O_4$. Diese Nitrosäure bildet sich, wenn Everninsäure mit dem zehnfachen Gewicht starker Salpetersäure in gelinder Wärme behandelt wird. Die Evernitinsäure bildet blassgelbe oder weisse Krystalle, die sich in 800 bis 1000 Thln. kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Evernitinsäure schmeckt adstringirend und färbt die Haut gelb. Das Kalisalz, $2\,KO.C_{18}H_7(NO_4)_3O_2$, wird aus der Lösung der Säure in Kalilauge beim Einleiten von Kohlensäure abgeschieden; es bildet rothgelbe in Wasser und Weingeist lösliche Krystallnadeln, die beim Erhitzen heftig verpuffen.

Gyrophorsäure [1]),

eine in Gyrophora pustulata enthaltene Säure, $C_{32}H_{14}O_{14}$, welche farblose kleine Krystalle bildet, die sich kaum in kochendem Wasser, und auch schwierig in Alkohol und Aether lösen. Sie wird aus der Flechte durch Ausziehen mit Kalkwasser und Fällen mit Säure dargestellt.

Die Gyrophorsäure giebt beim Kochen mit Alkalien Orcin, beim Kochen mit Alkohol zusammengesetzten Aether (orsellinsaures Aethyloxyd?). Gegen Chlorkalk verhält die Säure sich wie Orsellsäure; mit Ammoniak und Luft in Berührung bildet sich ein rother Farbstoff.

Usninsäure.

Einer der häufigsten Bestandtheile der Flechten, der sich in allen Arten von *Usnea*, so wie in verschiedenen Arten von *Cladonia*, *Evernia*, *Parmelia* u. s. w. vorkommt. Das aus der *Parmelia parietina* von Thomson erhaltene Parietin scheint nur unreine Usninsäure zu sein. Zusammensetzung: $C_{36}H_{18}O_{14}$.

Die Usninsäure krystallisirt in hellschwefelgelben Nadeln oder Blättchen, sie ist unlöslich in Wasser, auch in gewönlichem Alkohol schwer löslich; in kochendem Aether oder Terpentinöl löst sie sich leicht auf.

Die Usninsäure wird aus *Usnea florida* oder *Cladonia rangiferina*, nach Hesse am besten aus *Ramalina calicaris*, var. *fraxinea* und *chnaumatica*, durch Ausziehen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure dargestellt; der Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit Wasser und kochendem Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

Die Usninsäure schmilzt bei 300°; bei der trocknen Destillation bildet sich ein krystallinisches Sublimat von Betaorcin; sie wird durch Chlorkalk und Eisenchlorid nicht gefärbt; in alkalischen Flüssigkeiten

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 70, S. 218.

färbt sie sich an der Luft roth, wobei sich neben Harzen Betaorcin bildet. Die usninsauren Alkalien sind in Wasser löslich, das Barytsalz ist $BaO \cdot C_{36}H_{17}O_{13}$; das Kupfersalz wird als grüner, Blei- und Silbersalz werden als weisse Niederschläge erhalten; sie haben alle die Formel $MO \cdot C_{36}H_{17}O_{13}$[1]).

Carbusninsäure

nennt Hesse[2]) eine aus der auf der Chinarinde sich findenden *Usnea barbata* dargestellte Säure: $C_{38}H_{16}O_{16}$; sie krystallisirt in schwefelgelben Prismen, die in Wasser unlöslich sind, und auch in Weingeist und Aether (bei 20° in 330 Thln. Aether) schwer löslich sind; sie schmilzt bei 195°; wird weder durch Eisenchlorid noch durch Chlorkalk gefärbt; sie löst sich in wässerigen Alkalien und wird durch Kohlensäure aus diesen Lösungen gefällt; beim Kochen mit Alkohol bildet sich neben Kohlensäure eine andere Säure, wahrscheinlich Everninsäure.

Vulpinsäure.

Vulpulinsäure[3]), Chrysopikrin von Stein; findet sich in bedeutender Menge in *Cetraria vulpina* (12 Proc.), auch in *Parmelia parietina*, wenigstens in solchen Exemplaren, welche im unentwickelten Zustande an Sandsteinfelsen wachsen. Diese Substanz, früher für identisch mit Chrysophansäure gehalten, ward zuerst von Strecker und Möller genauer untersucht; Bolley erkannte das aus der *Parmelia* von Stein dargestellte Chrysopikrin für identisch mit Vulpinsäure. Zusammensetzung: $C_{38}H_{14}O_{16}$.

Diese Säure krystallisirt in citrongelben, dicken, geschmacklosen Prismen, sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich schwierig auch in Alkohol (bei 17° in 588 Thln., bei Siedehitze in 88 Thln. von 90procentigem Alkohol), leichter in Aether, am reichlichsten in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter. Die Vulpinsäure schmilzt nach Bolley bei 110°, nach Stein bei 140°, sie sublimirt bei etwa 120° in langen Nadeln.

Die Säure lässt sich aus den Flechten direct durch Ausziehen mit

---

[1]) Knop, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 103. Rochleder und Heldt, Ebendas. Bd. 48, S. 9. Stenhouse, Ebendas. Bd. 68, S. 97 u. 114; Thomson, Ebendas. Bd. 53, S. 252. Knop und Schnedermann, Journ. für prakt. Chem. Bd. 37, S. 363. Hesse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 343.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 137, S. 241.

[3]) Bebert, Annalen der Pharm. Bd. 2, S. 342. Berzelius' Jahresbericht Bd. 12, S. 256. Möller und Strecker, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 56. Stein, Chem. Centralbl. 1864, S. 556; 1865, S. 432; Journal für prakt. Chem. Bd. 93, S. 366. Bolley u. Kinkelin, Ebendas. Bd. 93, S. 354; Züricher Mittheil. 1865, S. 1; Chem. Centralbl. 1865, S. 432.

Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, oder durch Extrahiren mit lauwarmer Kalkmilch und Fällen mit Säuren darstellen.

Die Vulpinsäure wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge zersetzt, es bilden sich Oxatolylsäure, Methylalkohol und Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{38}H_{14}O_{10}}_{\text{Vulpinsäure}} + 6\,HO = \underbrace{C_{32}H_{16}O_6}_{\text{Oxatolylsäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Methylalkohol}} + 2\,C_2O_4$$

Eine wesentlich verschiedene Zersetzung zeigt sich beim Kochen mit starkem Barytwasser, es bildet sich Alphatoluylsäure (s. Bd. II. S. 216), Oxalsäure und Methylalkohol:

$$\underbrace{C_{38}H_{14}O_{10}}_{\text{Vulpinsäure}} + 8\,HO = \underbrace{2.C_{16}H_8O_4}_{\text{Alphatoluylsäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Holzgeist}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}}$$

Die Vulpinsäure bildet mit den Alkalien und Erdalkalien in Wasser und in Weingeist lösliche Salze, die sich durch Behandeln der Hydrate oder Carbonate leicht darstellen lassen; durch doppelte Zersetzung werden daraus die unlöslichen Salze der schweren Metalloxyde erhalten.

Das Ammoniumsalz, $NH_4O.C_{38}H_{13}O_9 + 2\,HO$, bildet gelbe Nadeln. Die gleiche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften zeigt das Kalisalz, $KO.C_{38}H_{13}O_9 + 2\,HO$. — Das Barytsalz, $BaO.C_{38}H_{13}O_9 + 7\,HO$, bildet, aus Wasser krystallisirt, hellgelbe Nadeln; beim Umkrystallisiren aus Weingeist bilden sich rothgelbe Nadeln von einem anderen Wassergehalte. — Das Silbersalz, $AgO.C_{38}H_{13}O_9$, wird durch Fällung aus dem Kalisalz als hellgelber Niederschlag erhalten.

Oxatolylsäure, $C_{32}H_{16}O_6$, in der angegebenen Weise durch Zersetzung der Vulpinsäure mit Kalilauge dargestellt, krystallisirt in farblosen harten rhombischen Säulen, die sich wenig in kochendem Wasser, reichlich in kochendem Weingeist und Aether lösen; sie schmelzen bei 154° und zersetzen sich bei höherer Temperatur; durch längeres Kochen mit Kali zerfällt die Säure in Oxalsäure und Toluol ($C_{32}H_{16}O_6 + 2\,HO = C_4H_2O_8 + 2\,C_{14}H_8$).

Chrysophansäure.

Diese Säure [1]) findet sich in den verschiedenen Arten der Rhabarberwurzeln, in der Wurzel verschiedener Rumexarten, *R. obtusifolius* (früher als *Rad. lapathi* officinell), *R. patientia*, *palustris* u. a. m.; in der Wandflechte (*Parmelia parietina*), in den Sennesblättern u. s. w.; die Chrysophansäure ist aus diesen verschiedenen Pflanzenstoffen früher unrein dargestellt, und

---

[1]) Rochleder und Heldt, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 48, S. 12; Schlösinger u. Döpping, Ebendas. Bd. 50, S. 215. Thann, Ebendas. Bd. 107, S. 324. Rochleder, Journal für prakt. Chem. Bd. 66, S. 246. Rochleder und Pilz, Ebendas. Bd. 84, S. 436; Jahresbericht 1861, S. 391. W. de la Rue und Müller, Ebendas. Bd. 73, S. 443; Chem. Centralbl. 1863, S. 122; Jahresbericht 1857, S. 516; 1862, S. 323. Grothe, Poggend. Annalen Bd. 113, S. 190.

nach dem Ursprung mit verschiedenen Namen belegt: Rhein, Rhabarbergelb, Phäoretin, Erythrorethin, Rhaponticin, Rumicin, Lapathin, Parietin u. s. w. Die Säure ist vielfach untersucht, die Formel dennoch nicht sicher festgestellt; W. de la Rue und Müller geben die Formel $C_{28}H_{10}O_8$, oder vielleicht $C_{20}H_8O_6$; Pilz und Rochleder nehmen die Formel $C_{40}H_{16}O_{12}$ an.

Die Chrysophansäure krystallisirt in goldgelben Nadeln, oder erscheint als orangerothe goldglänzende Masse, ähnlich wie krystallisirtes Jodblei, sie ist geruchlos und fast geschmacklos, sie löst sich kaum in kaltem und wenig in heissem Wasser; sie löst sich beim Sieden in 224 Thln. 86procentigen oder 1130 Thln. 30procentigen Weingeist; in Aether und Benzol ist sie leichter löslich; selbst eine sehr verdünnte Lösung zeigt sich noch merkbar gelb gefärbt.

Zur Darstellung der Chrysophansäure aus Parmelia zieht man die Flechte mit Alkohol unter Zusatz von etwas Alkali aus und fällt mit Säure. Die Rhabarberwurzel wird im Verdrängungsapparat mit Alkohol, mit Aether oder mit Benzol ausgezogen; aus dem beim Abdampfen bleibenden Rückstand wird dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, besser aus Aether, aus Chloroform oder Benzol die reine Säure dargestellt.

Die Chrysophansäure schmilzt bei 162°; erst bei höherer Temperatur zersetzt sich ein Theil der Säure, ein Theil derselben sublimirt hierbei in goldgelben Nadeln. Sie löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure zersetzt sie erst beim Kochen und bildet Chrysamminsäure (s. S. 236); auch Kalilauge wirkt kaum zersetzend; beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie langsam zerstört. Phosphorperchlorid bildet eine Chlorverbindung, welche beim Erhitzen mit Wasser wieder Chrysophansäure giebt; mit Chlorbenzoyl erhitzt giebt sie Benzoylchrysophansäure, eine aus Benzol in sechsseitigen Prismen krystallisirende Masse, die bei 200° schmilzt und durch concentrirte Schwefelsäure oder alkoholische Kalilösung in Chrysophansäure und Benzoësäure zerfällt. Durch Erhitzen mit Chloracetyl wird Acetylchrysophansäure erhalten, ein in lichtgelben Krystallen aus der ätherischen Lösung sich absondernder Körper, der sich in schwachem Weingeist löst, dabei aber bald in Chrysophansäure und Essigsäure zerfällt.

Die Chrysophansäure ist eine schwache Säure, daher sie keine constanten Verbindungen giebt; sie löst sich in Alkalien mit schön dunkelrother Farbe (Reagens auf Alkalien); die chrysophansauren Alkalien sind violett oder blau; beim Abdampfen der Lösung von Chrysophansäure in überschüssigem Alkali scheiden sich blaue Flocken des Salzes ab; die alkalische Lösung wird durch Baryt- und Bleisalz gefällt, die Niederschläge zersetzen sich an der Luft rasch durch Anziehung von Kohlensäure.

Chrysinsäure

nennt Piccard[1]) eine in den Blattknospen verschiedener Populus-Arten enthaltene Säure, deren Atomgewicht nicht bestimmt ist; er giebt die Formel $C_{22}H_8O_6$; seine Daten entsprechen aber auch der Formel $C_{36}H_{12}O_{10}$[2]).

Die reine Chrysinsäure ist ein fast farbloses krystallinisches Pulver, das sich kaum in Wasser, auch in Alkohol und Aether wenig in der Kälte, leichter in der Siedhitze löst; sie sublimirt über 200° ohne zu schmelzen, aber unter theilweiser Zersetzung.

Zur Darstellung der Chrysinsäure werden die Knospen von *Populus nigra* oder *P. pyramidalis* mit verdünntem Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt und das Filtrat nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgedampft. Der Rückstand wird mit Wasser abgewaschen, in weingeistiger Lösung nochmals mit Bleiessig gefällt und das Filtrat nach Abscheidung des überschüssigen Bleies langsam verdampft.

Die Chrysinsäure färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure, so wie durch wässerige Alkalien goldgelb (daher der Name); durch Chlorkalk rothgelb, durch Eisenchlorid schmutziggrün.

Das chrysinsaure Kali ist krystallisirbar; der chrysinsaure Baryt wird durch Fällen der weingeistigen Lösung der Säure mit Barytwasser erhalten[3]).

Ceratophyllin

nennt Hesse[4]) eine aus *Parmelia ceratophylla* dargestellte Substanz, die dem Orsellinsäureäther nahe steht, ihre Zusammensetzung ist nicht ermittelt.

Das Ceratophyllin bildet weisse Prismen; es ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Kalilauge, Kalkwasser oder wässerigem Ammoniak; es schmilzt bei 147° und sublimirt leicht.

Zur Darstellung des Körpers wird die Flechte mit kaltem Wasser abgewaschen, dann mit Kalkwasser macerirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt; der getrocknete Niederschlag wird mit 75procentigem Alkohol ausgezogen und der hierbei bleibende Rückstand mit concentrirter Sodalösung ausgekocht; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Ceratophyllin ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Das Ceratophyllin wird durch Eisenchlorid violett, durch Chlorkalk blutroth gefärbt, letztere Färbung verschwindet durch einen Ueberschuss von Chlorkalk.

---

[1]) Journal für prakt. Chem. Bd. 93, S. 369.

[2]) Die Formel $C_{36}H_{12}O_{10}$ steht in naher Beziehung zu der der Vulpinsäure: $C_{38}H_{14}O_{10}$. — [3]) Piccard giebt dem Barytsalz die Formel $BaO \cdot C_{22}H_7O_5$; zu dem gefundenen Barytgehalt passt die Formel $3\,BaO \cdot 2\,C_{36}H_{12}O_{10}$ eben so gut.

[4]) Hesse, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 365.

Physodin

nennt Gerding[1]) einen aus *Parmelia physodes* erhaltenen krystallinischen Stoff, nach ihm $C_{20}H_{11}O_{15}$, der durch Erhitzen unter Abgabe von Wasser zu rothem Physodeïn wird; eine nähere Untersuchung fehlt.

Krappfarbstoffe.

In der frischen Krappwurzel von *Rubia tinctorum* findet sich ein zu den Glucosiden gehörendes Chromogen, welches unter verschiedenen Umständen in Farbstoffe und Zucker oder dessen Zersetzungsproducte zerfällt, so durch Einwirkung von Säuren und Alkalien, von Fermenten u. s. w. Diese Zersetzung findet schon beim Aufbewahren der Wurzel statt, und da man zum Färben nie frische Krappwurzel verwendet, so enthält der Krapp der Färbereien immer schon einen Theil fertiger Farbstoffe; ein grösserer Theil bildet sich in dem Auszug durch Umsetzen des gelösten Chromogens. Man hat nun verschiedenartige Methoden das Chromogen mehr oder weniger vollständig in Farbstoff überzuführen in Anwendung gebracht.

Wird der gemahlene Krapp mit Wasser langsam erwärmt und zuletzt zum Sieden erhitzt, so wird ein Theil des Chromogens dadurch in Farbstoff umgewandelt, der sich in der siedenden Flüssigkeit löst. Da hierbei aber immer viel Chromogen unverändert bleibt, so hat man verschiedene Verfahrungsarten, den Farbstoffgehalt des Krapps zu erhöhen. Zu dem Ende wird der gemahlene Krapp häufig mit concentrirter Schwefelsäure gemengt oder mit verdünnter Schwefelsäure bei höherer Temperatur behandelt; man erhält so die Garancine des Handels. Selbst in den beim Färben erhaltenen Krapprückständen ist noch Chromogen, welches durch eine gleiche Behandlung mit Säuren das sogenannte Garanceux giebt. Die Krappblumen (*fleurs de garance*) werden durch Gährenlassen des gemahlenen Krapps erhalten.

E. Kopp[2]) hat die Farbstoffe des Krapps in einem für die technische Verwendung hinreichend reinem Zustande abgeschieden; er bezeichnet die Producte als Purpurin und grünes Alizarin. Man erhält diese Producte, indem man gemahlenen Krapp mit Wasser einweicht, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefliger Säure gesättigt ist, und dem man etwa $^1/_{1000}$ Salzsäure zugesetzt hat, oder etwas mehr, wenn Krapp und Wasser besonders kalkhaltig sind. Die Masse wird nach öfterem Umrühren nach 24 Stunden etwa abgepresst, mit 3 bis $4^1/_2$ Proc. starker Salzsäure oder 2 bis 3 Proc. Schwefelsäure versetzt und damit auf 50° bis 60° erhitzt,

---

[1]) Chem. Centralbl. 1856, S. 684.

[2]) Repert. de chim. appl. Bd. 3, S. 85, 165, 223, und 276; Bulletin de la société chim. [2] Bd. 2, S. 223, 231; Jahresber. 1861, S. 938; 1864, S. 814.

es scheidet sich hier unreines Purpurin ab; die abgegossene Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt, worauf sich beim ruhigen Stehen harzhaltiges Alizarin als schwärzlichgrüne Masse absetzt, das „grüne Alizarin", welches nach Zusatz von 0,1 bis 0,2 Kreide unmittelbar zum Färben benutzt werden kann; durch Auflösen des grünen Alizarins in Alkohol oder Holzgeist wird ein ziemlich reines Alizarin erhalten.

Nach Kopp haben das in 100 Thln. Krapp enthaltene Alizarin (etwa 3 Proc.) und Purpurin (1,8 Proc.), etwa das $1^1/_2$ fache Färbevermögen des in Substanz verwendeten Krapps. Nach Köchlin färbt Alizarin 170mal so stark als Garance; bei Thonerdebeize ist der Ton aber nicht so schön wie beim Färben in Garance, während Eisenbeize mit Alizarin einen reineren Ton als mit Garance giebt.

Das im Krapp enthaltene Chromogen ist nicht ganz rein von Schunck [1]) als ein gummiartiger nicht krystallisirbarer Körper erhalten; er nennt ihn Rubian, daneben finden sich nach ihm eine Reihe anderer Körper, zum Theil Zersetzungsproducte des Rubians: Rubiansäure, Rubihydran, Rubiacin, Rubiadin, Rubiafin, Rubiagin, Rubianin, Rubiadipin, Rubiretin, Verantin u. a. m. — Rochleder stellte das Chromogen des Krapps in krystallisirtem Zustande dar, die Ruberythrinsäure, die freilich in sehr geringer Menge aus dem Krapp erhalten wurde, wohl weil schon ein grosser Theil zersetzt war. Das Rubian von Schunck scheint nicht ganz reine Ruberythrinsäure zu sein, denn das Verhalten ist in den wesentlichsten Erscheinungen dasselbe; die anderen Körper von Schunck sind wohl nur Zersetzungsproducte des Rubians, die als solche zum Theil schon im Krapp des Handels enthalten sind. Es genügt hier die Ruberythrinsäure und die reinen Farbstoffe des Krapps zu besprechen.

Ruberythrinsäure.

Ein Glucosid [2]) von Rochleder aus der Krappwurzel dargestellt, wahrscheinlich identisch mit dem Rubian von Schunck, dem Xanthin von Kuhlmann und Higgin; dem Morindin von Anderson sehr ähnlich, vielleicht identisch damit (s. S. 208). Zusammensetzung der Ruberythrinsäure wahrscheinlich $C_{32}H_{18}O_{18}$. Rochleder hatte zuerst die Formel $C_{18}H_{10}O_{10}$ oder $C_{56}H_{31}O_{32}$ gegeben; Schunck nimmt für Rubian die Formel $C_{56}H_{34}O_{30}$ an [1]).

Die Ruberythrinsäure krystallisirt in hellgelben, seideglänzenden

---

[1]) Schunck, Annal. de Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 174; Bd. 81, S. 336; Bd. 87, S. 334; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 300; Bd. 48, S. 299; Bd. 55, S. 490; Bd. 59, S. 453; Bd. 61, S. 66; Philosoph. Magaz. [3] Bd. 33, S. 133; Bd. 35, S. 209; [4] Bd. 3, S. 213 u. 354; Bd. 5, S. 410 u. 495; Bd. 6, S. 187. Rochleder: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 82, S. 215.

[2]) Kuhlmann, Berzelius' Jahresber. Bd. 8, S. 275. Higgin, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 46, S. 1. Rochleder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 321; Bd. 82, S. 205 u. 215.

Prismen, die sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, wie in Alkohol und Aether mit goldgelber Farbe lösen.

Zur Darstellung von Ruberythrinsäure wird frische Krappwurzel mit Wasser ausgekocht, und aus dem Filtrat durch neutrales Bleiacetat Alizarin, Purpurin u. s. w. als violetter Niederschlag gefällt; die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von nicht zu viel Bleiessig einen rothgelben Niederschlag, der in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird; die Ruberythrinsäure fällt hierbei grösstentheils mit dem Schwefelblei nieder, und wird diesem Niederschlage durch Kochen mit Alkohol entzogen; die auf $^1/_3$ abgedampfte Lösung wird mit ein wenig Barytwasser versetzt, so lange ein weisser Niederschlag entsteht; das Filtrat kann sogleich mit Bleiessig gefällt, und das zinnoberrothe Bleisalz nach dem Auswaschen in Alkohol vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, worauf das Gemenge zum Sieden erhitzt und filtrirt wird; beim Erkalten und Verdunstenlassen krystallisirt die Ruberythrinsäure.

Die Säure wird durch Erhitzen zersetzt unter Entwickelung orangefarbener Dämpfe (Alizarin) und theilweiser Verkohlung; sie löst sich in verdünnter Salzsäure, beim Erhitzen damit bilden sich Alizarin und der weniger Gährung fähiger Zucker:

$$\underbrace{C_{32}H_{18}O_{18}}_{\text{Ruberythrinsäure}} = \underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}$$

Die gleiche Zersetzung bringt verdünnte Schwefelsäure hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst Ruberythrinsäure mit Purpurfarbe; Wasser fällt dann gelbe Flocken von Alizarin.

Aehnlich wie durch verdünnte Säure wird Ruberythrinsäure durch wässerige Alkalien zersetzt, sowie in der wässerigen Lösung durch Einwirkung eines in dem Krapp selbst enthaltenen Ferments, des Erythozyms von Schunck.

Die Ruberythrinsäure löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe; die wässerige Lösung der Säure giebt mit Barytwasser einen dunkelkirschrothen Niederschlag; mit basisch-essigsaurem Blei beim Sieden einen zinnoberrothen Niederschlag $4\,PbO\,.\,C_{32}H_{18}O_{18}$; mit Alaunlösung und Ammoniak einen nach dem Trocknen zinnoberrothen Lack. Doch lassen sich mit Alaun oder Eisensalz gebeizte Zeuge in wässeriger Ruberythrinsäure nicht färben.

Alizarin [1]).

Lizarinsäure. Krapproth. Dieser Farbstoff des Krapps ist nach Stenhouse's Angaben identisch mit Morindon, nach Stein ihm nur ähnlich, und vielleicht zuweilen damit gemengt (s. S. 208). Zusammensetzung:

---

[1]) Kuhlmann, Berzelius' Jahresber. Bd. 8, S. 275. Runge, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 5, S. 374. Robiquet, Ebendas. Bd 6, S. 130. Schiel, Annal.

$C_{20}H_6O_6 + 4HO$. Bolley glaubt, dass seine Formel $C_{40}H_{14}O_{12}$ sei[1]). Der Zusammensetzung nach hat die Chlornaphthalinsäure, $C_{20}H_5ClO_6$, die Formel des einfach-gechlorten Alizarins; die Umwandlung der Naphtylverbindungen in Alizarin ist jedoch noch nicht gelungen; Griess und Martius[2]) haben freilich einen dem Alizarin isomeren und ähnlichen Körper, $C_{20}H_6O_6$, aus Dinitronaphtylalkohol dargestellt; dieser Körper, der wie Alizarin beim vorsichtigen Erhitzen sublimirbar ist, und mit Salpetersäure oxydirt Phtalsäure und Oxalsäure giebt, unterscheidet sich aber vom Alizarin dadurch, dass die gelbrothe ammoniakalische Lösung durch Chlorbarium nicht gefällt wird, dass er meist krystallisirbare Salze bildet und Wolle und Seide gelb färbt.[3])

Das Alizarin wurde zuerst von Robiquet und Colin dargestellt, später besonders von Schunck, Debus, Wolff, Strecker und Rochleder untersucht.

Das Alizarin krystallisirt aus Weingeist in dunkelgelben oder bräunlich gelben Prismen, zuweilen in dem Musivgold ähnlichen Schüppchen, welche 4 Aeq. Krystallwasser enthalten, das bei 100° fortgeht, wobei die Farbe dunkler roth wird; das wasserfreie Alizarin krystallisirt zuweilen direct aus heissen wässerigen Lösungen in rothen Nadeln. Es wird von kaltem Wasser schwierig benetzt, löst sich selbst in kochendem Wasser nur wenig (100 Thle. siedendes Wasser lösen 0,034 Thle., auch bei 200° nur 0,8 Thle. Alizarin), leichter in kochendem Weingeist oder Aether mit gelber Farbe; sowie in Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff.

Zur Darstellung von Alizarin wird Krapp wiederholt und längere Zeit mit Wasser gekocht, die abgeseihte Flüssigkeit wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und der so erhaltene dunkelbraune Niederschlag nach dem Abwaschen mit Wasser mit Alkohol ausgekocht, worauf das Filtrat mit frisch gefälltem Thonerdehydrat versetzt wird; wird der Niederschlag nach dem Abwaschen wiederholt mit kohlensaurem Kali ausgekocht, so bleibt reine Alizarin-Thonerde zurück, beim Behandeln derselben mit kochender Salzsäure löst sich die Thonerde, während Alizarin zurückbleibt. (Schunck.)

Nach Wolff und Strecker wird der in der Abkochung von Krapp-

---

d. Pharm. Bd. 60, S. 79. Debus, Ebendas. Bd. 66, S. 351. Wolff u. Strecker, Ebendas. Bd. 75, S. 20. Rochleder, Ebendas. Bd. 80, S. 321; Bd. 82, S. 205. Stenhouse, Ebendas. Bd. 130, S. 325; Jahresber. 1864, S. 552. Schützenberger u. Paraf, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1862, S. 40; Jahresber. 1862, S. 496.

[1]) Bolley nimmt die Formel des Purpurins zugleich zu $C_{40}H_{12}O_{12}$ an, wonach Alizarin zu Purpurin der Zusammensetzung nach in derselben Beziehung stände, wie Indigweiss zu Indigblau. Die directe Umwandlung von Alizarin in Purpurin durch Oxydation ist jedoch bis jetzt nicht gelungen. Vergl. Dingler's polyt. Journ. Bd. 171, S. 446; Jahresber. 1864, S. 543. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 375.

[3]) Nach einer neueren noch nicht publicirten Untersuchung von Strecker ist die Formel des Alizarin: $C_{28}H_8O_8$. Nach Graebe liefert Alizarin mit Zinkstaub erhitzt Anthracen = $C_{28}H_{10}$, welches vorstehende Formel des Alizarin bestätigt.

wurzeln durch Schwefelsäure erhaltene Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von Thonerde in Salzsäure gekocht; die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Weingeist gelöst und mit Thonerdehydrat gefällt, worauf man den Niederschlag wie angegeben behandelt.

Nach Rochleder wird die Krappabkochung durch neutrales Bleiacetat gefällt, der erhaltene Niederschlag nach dem Abwaschen in Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, und der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht; beim Versetzen des Filtrats mit Wasser scheidet sich hauptsächlich Alizarin als gallertartige Masse ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Statt mit Bleisalz kann die Abkochung des Krapps mit Barytwasser gefällt und der Niederschlag durch Salzsäure zersetzt werden, wo unreines Alizarin zurückbleibt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Um aus dem „grünen Alizarin" von Kopp (s. S. 200) reines Alizarin darzustellen, wird es mit 15 bis 20 Thln. von einem Kohlenwasserstoff, welcher bei etwa 150° siedet, ungefähr 15 Minuten gekocht; die Auflösung wird noch heiss mit $^1/_7$ Vol. schwacher Natronlauge geschüttelt, worauf die violettblaue Lösung durch Schwefelsäure zersetzt wird. Aus dem mit wässeriger schwefliger Säure bereiteten kalten Krappauszug wird die nach Abscheidung des Purpurins (s. S. 201) erhaltene Flüssigkeit mit Kalkmilch alkalisch gemacht und dann zum Sieden erhitzt, wobei sich Alizarin-Kalk abscheidet, der durch Salzsäure zersetzt wird.

Kleine Mengen von Alizarin können aus dem alkoholischen Extract von Garancin, welches zur Trockne verdampft ist, durch vorsichtige Sublimation in flachen Schalen erhalten werden.

Aus Ruberythrinsäure oder dem ähnlichen Rubian lässt sich Alizarin leicht durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in der oben angegebenen Weise erhalten. Lässt man gemahlenen Krapp mit warmem Wasser gemengt an einem warmen Orte stehen, so bildet sich in Folge der Gährung bald eine Gallerte von unreinem Alizarin, welches durch Auskochen mit Weingeist und Behandeln mit Thonerdehydrat gereinigt wird.

Das Alizarin schmilzt und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen in gelbrothen Nadeln; ein Theil zersetzt sich hierbei unter Verkohlung. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert nieder. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es zu Phtalsäure, wobei zugleich Oxalsäure und eine gelbe Nitroverbindung entsteht. Chlor wirkt auf in Wasser vertheiltes Alizarin nicht merkbar verändernd; doch löst es sich danach in Kali mit hochrother Farbe.

Eine Lösung von Alizarin in wässerigem Weingeist giebt auf Zusatz von Bromwasser feine orangegelbe Nadeln von Bromalizarin, $C_{60}H_{16}Br_2O_{18}$ es ist löslich in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff; es wird durch Natronlauge purpurroth und färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge bräunlich roth.

In Berührung mit Fermenten geht Alizarin in wässeriger Lösung

an der Luft, wie es scheint in Purpurin ($C_{18}H_6O_6$) über unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure.

Alizarin hat die Eigenschaften einer schwachen Säure; es bildet mit den Basen gefärbte Verbindungen; es löst sich leicht in wässerigen Alkalien; die verdünnte Lösung in kaustischem Alkali erscheint bei durchfallendem Licht purpurfarben, im reflectirten Licht blauviolett, im wässerigen Ammoniak oder kohlensauren Alkalien löst es sich mit Orseillefarbe. In sehr concentrirter Kalilauge ist Alizarin unlöslich; seine Verbindungen mit Alkalien sind auch in concentrirten Salzlösungen nicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt mit Kalk- und Barytwasser eine Verbindung in blauen Flocken; dieselbe wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorbarium oder Chlorcalcium abgeschieden. Mit Bleisalz giebt Alizarinlösung einen purpurrothen Niederschlag. In Alaunlösung ist es in der Kälte unlöslich, und selbst in der Siedehitze wenig löslich; durch Fällen von ammoniakalischer Alizarinlösung mit Alaun wird ein rother Lack erhalten, der durch Kochen mit gelöstem kohlensauren Kali nicht zersetzt wird. In Weingeist oder in wässerigem Alkali gelöstes Alizarin wird durch Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalze purpurfarben gefällt. Die Farbe der alkalischen Lösung und der Baryt- und Kalksalze, sowie die Unlöslichkeit in Alaunlösung unterscheidet das Alizarin von dem Purpurin. Mit Alaun gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tiefroth, mit Eisenoxyd gebeizte violett gefärbt; das mit Oel und Alaun gebeizte Baumwollentuch giebt mit Alizarin das sogenannte Türkischroth (*Rouge d'Adrianople*).

An der Luft färbt sich die ammoniakalische Lösung von Alizarin nach längerem Stehen (in 2 Monaten), schneller bei 100° (in 48 Stunden) blau; Salzsäure giebt dann einen violetten Niederschlag von Alizareïn oder Alizarinamid, $C_{40}H_{15}NO_{12}$ oder $C_{80}H_{33}N_3O_{24}$, der im trocknen Zustande fast schwarz erscheint und aus Alkohol krystallinisch erhalten wird; Kali entwickelt daraus Ammoniak.

Purpurin.

Krapppurpur von Runge[1]). Zersetungsproduct des Alizarins, im gewöhnlichen und auch im ostindischen Krapp enthalten. Von Debus, und von Strecker und Wolff rein dargestellt. Zusammensetzung: $C_{18}H_6O_6 + HO$, nach Bolley $C_{20}H_6O_6$, nach Schützenberger und Schiffert $C_{20}H_6O_7$[2]).

Purpurin krystallisirt aus starkem Weingeist in wasserfreien rothen Nadeln, aus wässerigem Weingeist in weichen rothgelben Nadeln, welche bei 100° 1 Aeq. Wasser verlieren und roth werden. Es löst sich in

---

[1]) Persoz, Annal. d. chim. et phys. [2] Bd. 51, S. 110. Robiquet, Ibid. Bd. 63, S. 297. Runge, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 5, S. 362. Schiel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 74. Debus, Ebendas. Bd. 66, S. 351; Bd. 86, S. 117. Wolff u. Strecker, Ebendas. Bd. 75, S. 1. Rochleder, Ebendas. Bd. 80, S. 321; Bd. 82, S. 205. Stenhouse, Ebendas. Bd. 130, S. 337. — [2]) Nach Strecker's neuester Untersuchung ist Purpurin = $C_{28}H_8O_{10}$ d. i. Oxyalizarin.

Wasser mit rother Farbe, leichter in der Hitze als in der Kälte, es löst sich leicht in Weingeist und in Aether. Das wasserfreie Purpurin sublimirt in höherer Temperatur ohne Zersetzung.

Schunck hält das Purpurin für ein Gemenge von Alizarin und Verantin; Debus gelang es nicht Purpurin in diese beiden Körper zu scheiden.

Zur Darstellung desselben lässt man Krapp mit Wasser angerührt und mit Hefe versetzt gähren; nach beendeter Gährung wird die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und mit einer concentrirten Alaunlösung ausgekocht, beim Erkalten der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure Purpurin ab, welches mit Salzsäure ausgekocht und dann aus Alkohol und Aether umkrystallisirt wird.

Das Purpurin kann unmittelbar aus der Abkochung von Krapp dargestellt werden, wenn man diese mit Bleizucker fällt, den Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei mit Alkohol auskocht und die dunkelbraungelbe Lösung mit Wasser versetzt, es scheidet sich dann zuerst Alizarin ab, und aus der Mutterlauge beim Verdampfen das Purpurin. Der mit wässeriger schwefliger Säure dargestellte Krappauszug giebt mit Schwefelsäure und Salzsäure erhitzt unreines Purpurin (s. S. 200), welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Nach Schützenberger und Schiffert[1]) ist das so dargestellte Purpurin ein Gemenge von eigentlichem Purpurin (Oxyalizarin von ihnen genannt), mit Trioxyalizarin ($C_{20}H_6O_9$) und einem orangerothen ($C_{20}H_8O_9$) und einem gelben Farbstoffe ($C_{20}H_6O_6$). Zur Trennung dieser Substanzen behandeln sie die Masse bei 50° bis 60° zuerst mit Benzol, dann bei derselben Temperatur mit 86procentigem Alkohol; der Rückstand wird mit Benzol gekocht, die Lösung verdampft und der Abdampfungsrückstand mit Alkohol zum Sieden erhitzt; dieser löst Purpurin auf und lässt Pseudopurpurin zurück; das beim Verdunsten krystallisirende Purpurin wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Purpurin wird durch Erhitzen zersetzt; nach Bolley bildet sich hierbei zwischen 210° und 220° etwas Alizarin. Durch Chlor wird es leichter zersetzt als Alizarin; durch Erhitzen mit Salpetersäure schwieriger; es giebt hierbei auch Phtalsäure und Oxalsäure. Die schön rothe ammoniakalische Lösung giebt nach längerem Stehen, rascher nach dem Erhitzen auf 100°, auf Zusatz von Salzsäure einen dunkelvioletten Niederschlag von Purpuramid ($C_{40}H_{13}NO_{12}$), welcher Wolle und Seide unmittelbar amaranthroth färbt. Purpurin löst sich in Alkalien mit kirsch- oder johannisbeerrother Farbe, die Lösung zeigt nicht den blauen Schein wie Alizarinlösungen; beim Vermischen von Purpurin, mit Kali oder Natron in weingeistiger Lösung bilden sich krystallinische fast schwarze Niederschläge. Purpurin löst sich in kochender Alaunlösung mit kirschrother Farbe, auf Zusatz von Schwefelsäure wird es gefällt. Die wein-

[1]) Chem. Centralbl. 1865. S. 541; Jahresber. 1864, S. 542.

geistige Lösung von Purpurin wird durch Bleizucker violett, die ammoniakalische Lösung purpurfarbig gefällt.

Concentrirtes Ammoniak löst Purpurin unter Wärmeentwickelung; es bildet sich ein dem Orceïn analoger Farbstoff, das Purpureïn, $C_{66}H_{26}N_2O_{20}$(?) vielleicht $C_{36}H_{13}NO_{11}$, welches durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren in carminrothen, in reflectirtem Licht grünen Nadeln erhalten wird; es löst sich kaum in Schwefelkohlenstoff, wenig in kaltem Wasser und in Aether, leichter in Alkohol und in wässerigen Alkalien; es löst sich nicht in verdünnten Säuren und in Kochsalzlösung; mit heisser Salpetersäure giebt es in scharlachrothen Prismen krystallisirendes Nitropurpureïn.

Beim Erhitzen von Purpurin-Kali mit Jodäthyl auf 150° entsteht rothes krystallinisches Aethylpurpurin, $C_{40}H_{11}(C_4H_5)O_{14}$.

Purpurin färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge hochroth bis dunkelbraunroth, durch Seife wird die Farbe hochroth; mit Oelbeize für Türkischroth präparirte Baumwolle wird durch Purpurin braunroth, nach der Behandlung mit Seife und Soda feurig türkischroth.

Munjistin,

ein neben Purpurin in dem ostindischen Krapp (*Rubia munjista*) vorkommender Farbstoff[1]). Zusammensetzung: $C_{16}H_6O_6$, von Stenhouse dargestellt und untersucht. Das Munjistin krystallisirt in glänzenden goldgelben Tafeln, sie lösen sich in heissem Wasser und scheiden sich aus der gelben Lösung beim Erkalten gallertartig ab; sie sind ziemlich leicht in kaltem, leichter in siedendem Weingeist und auch in Aether löslich.

Zur Darstellung von Munjistin wird der ostindische Krapp, das Munjeet, mit Wasser unter Zusatz von schwefelsaurer Thonerde längere Zeit gekocht; der Niederschlag wird nach dem Abwaschen und Trocknen mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, die Lösung verdampft, und der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure ausgezogen, wobei Purpurin ungelöst bleibt, während Munjistin sich löst und durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt wird; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Das Munjistin schmilzt bei höherer Temperatur, vorsichtig erhitzt sublimirt es fast vollständig ohne Zersetzung in goldgelben Schuppen.

In wässeriger Lösung giebt es auf Zusatz von Bromwasser ein krystallisirbares Substitutionsproduct; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung; mit Salpetersäure erhitzt giebt es Phtalsäure und Oxalsäure. Durch Einwirkung von Ammoniak wird es in eine humusartige Substanz verwandelt.

Munjistin löst sich in kaustischem Natron mit carmoisinrother, in

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 130, S. 325; Jahresber. 1864, S 538.

kohlensaurem Natron mit hellrother Farbe; die ammoniakalische Lösung ist bräunlichroth. Die wässerige oder weingeistige Lösung von Munjistin wird durch Barytwasser gelb gefällt, durch essigsaures Blei tieforangegelb oder mehr röthlich; Thonerdehydrat fällt es aus seinen Lösungen, einen hellgelbrothen Lack bildend, der sich in Natronlauge mit rother Farbe löst.

Baumwolle färbt sich in Munjistinlösung bei Thonerdebeize hellgelbroth, bei Türkischrothbeize dunkelgelbroth, bei Eisenbeize bräunlich purpurfarbig.

Anhang.

Morindin [1]).

Der gelbe Farbstoff der Wurzel von Morinda citrifolia. Ein Glucosid, von Anderson entdeckt; nach ihm $C_{28}H_{15}O_{15}$. Morindin krystallisirt in gelben seideglänzenden Nadeln; es zeigt grosse Aehnlichkeit mit der Ruberythrinsäure (S. 201), weshalb Rochleder beide für identisch hielt; doch ist das Morindin unlöslich in Aether, wird durch Erhitzen mit Kalilauge langsam zersetzt, und giebt mit Baryt eine violettgefärbte Verbindung.

Das Morindin wird aus der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* durch Auskochen mit Weingeist erhalten; das beim Erkalten oder Verdunsten sich ausscheidende unreine Morindin wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Zusatz von etwas Salzsäure gereinigt.

Es zersetzt sich beim Erhitzen theilweise schon vor dem Schmelzen (bei 245°); hierbei so wie bei Einwirkung von Säuren oder Basen entsteht Morindon, $C_{28}H_{10}O_{10}$ nach Anderson, $C_{28}H_8O_6$ nach Stein; Stenhouse hält es für identisch mit Alizarin, nach Stein sind beide verschieden; das Morindon wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid schwarzgrün (Alizarin rothbraun) gefärbt, und giebt mit Salpetersäure gekocht nur Oxalsäure, keine Phtalsäure (wie Alizarin).

Carminsäure.

Carmin, Coccusroth [2]). Der schöne Farbstoff der Cochenille, Hauptbestandtheil des Carmins und der Carminlacke. Findet sich in den

---

[1]) Anderson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71, S. 216 u. 323. Rochleder, Wien. Akad. Ber. Bd. 7, S. 806; Jahresber. 1851, S. 548. Stenhouse, Ebend. 1864, S. 543. Chem. Centralbl. 1865, S. 528. Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, S. 234; Jahresber. 1866, S. 645.

[2]) Pelletier et Caventon, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 8, S. 250; Bd. 51, S. 194. W. de la Rue, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 1. Schützenberger, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 54, S. 52. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 74, S. 444. Schaller, Bullet. de la soc. chim. [2] Bd. 2, S. 414. Jahresber. 1864. S. 410. Hlasiwetz und Grabowsky, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 100, S. 255 u. 329.

verschiedenen Cochenille liefernden Coccusarten, nach einigen Angaben auch in der sogenannten Kermes- oder Scharlachbeere von *Coccus Ilicis*, und dem Roth des Stocklacks (von *C. ficus*). Die Angabe, dass die Blüthen von *Monarda didyma* auch Carminsäure enthalten, ist noch nicht erwiesen; die Ansicht, dass Rufimorinsäure identisch sei mit Carminsäure, ist als irrig nachgewiesen (siehe S. 148). Die Carminsäure ist von Pelletier und Caventon unrein dargestellt. W. de la Rue gab der Säure die Formel $C_{28}H_{14}O_{16}$; Schützenberger giebt der reinen Säure die Formel $C_{18}H_8O_{10}$, damit gemengt komme ein Oxydationsproduct $C_{18}H_8O_{14}$ vor; nach Schaller ist die reine Säure $C_{18}H_{10}O_{12}$; nach der neuesten Untersuchung von Hlasiwetz und Grabowsky ist Carminsäure ein Glucosid des Carminroths und ihre Zusammensetzung: $C_{34}H_{18}O_{20}$ (s. S. 211).

Die reine Carminsäure ist eine purpurfarbene unter dem Mikroskop durchscheinende Masse, welche beim Zerreiben ein schön rothes Pulver giebt; sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, sowie in ätherhaltendem Weingeist, aber wenig in reinem Aether.

Zur Darstellung der Carminsäure wird die wässerige Abkochung von Cochenille durch Bleizuckerlösung, die mit Essigsäure angesäuert ist, gefällt; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit einer nicht hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Filtrat der letzte Rest von Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden; die Flüssigkeit wird dann nochmals mit Blei gefällt, und der Niederschlag wie oben angegeben durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat wird zuerst bei gelinder Wärme, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst mit etwas carminsaurem Blei digerirt zur Abscheidung von Phosphorsäure; die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Aether versetzt, um einen Stickstoffkörper abzuscheiden, worauf das Filtrat im Vacuum eingedampft die reine Carminsäure giebt.

Die Carminsäure ist nicht flüchtig; über 136° zersetzt sie sich unter Bildung eines sauren Destillats. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure scheinbar ohne Veränderung; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Carminroth und ein Zucker, der bei 50° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$ hat:

$$\underbrace{C_{34}H_{18}O_{20}}_{\text{Carminsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_{22}H_{12}O_{14}}_{\text{Carminroth}} + C_{12}H_{10}O_{10}$$

Chlor und Brom zersetzen die Carminsäure sogleich, mit Brom bildet sich ein gelber in Alkohol löslicher Körper. Salpetersäure zersetzt sie leicht und bildet Nitrococcussäure (s. S. 212) und Oxalsäure. Auch salpetrige Säure zerstört die Farbe der Carminsäure rasch. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Coccinin neben Oxalsäure und Bernsteinsäure, welche letzteren beiden Producte hier wohl aus dem Zucker entstehen. Die wässerige Lösung von Carminsäure verändert sich an der Luft nicht; in der ammoniakalischen Lösung soll sich ein violetter amidartiger Kör-

per bilden. Die gelöste Carminsäure wird durch Wasserstoff im *Status nascens* entfärbt; die Flüssigkeit färbt sich wieder an der Luft (s. bei Carminroth).

Die Carminsäure ist nur eine schwache Säure, sie zersetzt aber doch die kohlensauren Salze; sie ist nach Schaller und nach Hlasiwetz und Grabowsky zweibasisch; nach Ersterem sind die neutralen Salze $2\,MO . C_{18}H_8O_{10}$, und die sauren Salze $MO . C_{18}H_9O_{11}$; nach Letzteren sind die neutralen Salze $2\,MO . C_{34}H_{16}O_{18}$. Die carminsauren Alkalien sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich, sie sind nicht löslich in Alkohol; die wässerigen Lösungen werden durch Thonerdesalz mit Zusatz von etwas Ammoniak, sowie durch die Erdalkalien und die übrigen Metallsalze gefällt, die Niederschläge sind purpurfarbig oder carminroth.

Eine sehr verdünnte Lösung von Carminsäure wird durch eine Spur Kalilösung carminroth, durch eine Spur Ammoniak zuerst bläulich, dann carminroth; freie Salzsäure oder Schwefelsäure verwandeln die rothe Farbe sogleich in eine gelbrothe oder gelbliche; eine verdünnte Carminsäurelösung giebt mit sehr verdünnten Thonerdesalzen eine carminrothe Färbung, die durch Essigsäure nicht verändert und erst durch überschüssige Mineralsäuren in orangegelb umgewandelt wird. Luckow benutzt daher eine verdünnte Cochenilletinctur (12 Gramm Cochenille zu 1 Liter Lösung) als Reagens auf Thonerde bei alkalimetrischen Versuchen [1]).

Carminsaures Kali, $2\,KO . C_{34}H_{16}O_{18} + HO$, wird durch Fällen der Säure mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung erhalten; das trockne Salz ist dunkelviolett, es ist hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser mit Purpurfarbe, und wird bei 100° weich.

Das Natronsalz hat die Zusammensetzung wie das Kalisalz und verhält sich ihm gleich. Durch Fällung des Kali- oder Natronsalzes mit Chlorbarium in wässeriger Lösung wird ein schwärzlich violettes Barytsalz erhalten, $2\,BaO . C_{34}H_{16}O_{18}$ (bei 130° getrocknet).

Carminsaures Kupferoxyd erhielt W. de la Rue durch Fällen der Säure mit essigsaurem Kupfer in angesäuerter Lösung; getrocknet bildet es eine bronzefarbene harte Masse, $CuO . C_{34}H_{16}O_{18}$ (?).

Beim Erhitzen von carminsaurem Natron mit Jodäthyl auf 125° bildet sich ein rother in Alkohol löslicher Körper, vielleicht eine Aethylverbindung.

Der Carmin des Handels ist unreine Carminsäure mit einer geringen Menge Thonerde verbunden; man erhält ihn meistens durch Auskochen von Cochenille mit etwas Alaunlösung. Aus den Cochenillerückständen oder geringeren Cochenillesorten werden durch Auskochen mit mehr Alaun und Fällen mit kohlensaurem Alkali, zuweilen unter Zusatz von etwas Zinnsalz, die gewöhnlichen Carminlacke erhalten, unreine carminsaure Thonerde oder Zinnoxyd, meistens mit überschüssigem Metalloxyd ge-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 84, S. 424 u. Bd. 90, S. 399.

mengt; solche Carminlacke sind auch die als Florentiner, Pariser, Wiener Lack im Handel vorkommenden Farben.

Carminroth. Das Zersetzungsproduct der Carminsäure; Zusammensetzung: $C_{22}H_{12}O_{14}$. Es ist eine dunkelpurpurrothe Masse mit grünem Reflex, zerrieben ein dunkelzinnoberrothes Pulver; es löst sich mit rother Farbe in Wasser und Alkohol, ist unlöslich in Aether.

Zur Darstellung von Carminroth wird Carminsäure mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden gekocht; die freie Schwefelsäure wird dann mit geschlämmtem kohlensauren Baryt neutralisirt, und aus der möglichst rasch abfiltrirten Flüssigkeit das Carminroth mit Bleizuckerlösung gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, aus dem Filtrat der Rest des Bleies mit Schwefelwasserstoff gefällt, nochmals filtrirt und bei gelinder Wärme verdunstet; der Rückstand wird wieder in Wasser gelöst, und das Filtrat im Vacuum verdampft.

Durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure oder von Natriumamalgam wird die Lösung des Carminroths bei abgehaltener Luft fast ganz entfärbt; die alkalische Lösung färbt sich in der Luft schnell wieder, die saure Lösung weniger leicht; doch ist es nicht gelungen, den reducirten Körper zu isoliren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Coccinin (s. u.).

Das Carminroth verhält sich gegen Basen wie eine Säure und ähnlich der Carminsäure; die Salze sind $2\,MO\,.\,C_{22}H_{10}O_{12}$; es giebt auch saure Salze, $MO\,.\,C_{22}H_{11}O_{13}$. Das Kalisalz, $2\,KO\,.\,C_{22}H_{10}O_{12}$, wird durch Fällen des Carminroths mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung erhalten; der violette flockige Niederschlag bildet nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkelviolettes Pulver, das sich leicht in Wasser löst. Durch Fällen dieser Lösung mit Chlorbarium oder Chlorcalcium werden die Salze $2\,BaO.C_{22}H_{10}O_{12}$ und $2\,CaO\,.\,C_{22}H_{10}O_{12}$ als dunkelviolette Pulver erhalten.

Das in gleicher Weise wie das Barytsalz aus dem Kalisalz mittelst Zinkvitriol dargestellte Zinksalz, $2\,ZnO\,.\,C_{22}H_{10}O_{12}$, ist ein dunkelviolettes Pulver.

Wird Carminsäure oder Carminroth mit Zink und Schwefelsäure behandelt, so scheidet sich bei Zutritt der Luft einbasisches Zinksalz des Carminroths, $ZnO\,.\,C_{22}H_{11}O_{13}$, als eine im durchscheinenden Licht grüne Masse ab, die in Wasser und Alkohol unlöslich ist, auf Zusatz von Säure carminroth wird, und in Ammoniak sich mit violetter Farbe löst.

Coccinin. Zersetzungsproduct des Carminroths, $C_{28}H_{12}O_{10}$ (?). Dieser Körper wird durch Schmelzen von 1 Thl. Carminroth mit 3 Thln., oder von 1 Thl. Carminsäure mit 4 bis 5 Thln. Kalihydrat erhalten; man erhitzt bis die Masse sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe löst; die verdünnte wässerige Lösung wird dann mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt; beim Verdampfen bleibt unreines Coccinin, welches nach dem Abwaschen mit verdünntem kalten Alkohol aus verdünntem siedenden Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet gelbe durchsichtige Blättchen, die unlöslich in Wasser sind, sich leicht in Alkohol,

schwieriger in Aether lösen; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, die gelbe Lösung wird beim Erwärmen indigblau. Natriumamalgam färbt die Lösung grün, an der Luft wird sie indigblau. Coccinin löst sich in wässerigen Alkalien, die zuerst gelbe Lösung wird bald grün, dann violett und zuletzt purpurroth.

Coccinin absorbirt Ammoniakgas; die gelbliche Verbindung, $C_{28}H_{12}O_{10} . NH_3$, löst sich leicht in Wasser, welche Lösung sich an der Luft rasch ähnlich wie die alkalische Lösung färbt. Die alkoholische Lösung von Coccinin wird durch Bleisalz gefällt, der gelbliche Niederschlag färbt sich an der Luft rasch violett.

Nitrococcussäure. Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Carminsäure. Die Zusammensetzung der krystallisirten Säure ist $C_{16}H_5N_3O_{18} + 2HO$; sie ist wahrscheinlich die Trinitrosäure einer für sich noch nicht bekannten Coccussäure, $C_{16}H_8O_6$, die Formel der Nitrosäure ist dann $C_{16}H_5(NO_4)_3O_6 + 2HO$.

Die Säure wird durch Erhitzen von Carminsäure mit 6 bis 7 Thln. Salpetersäure von 1,4 erhalten; nach dem Abdampfen erstarrt die Lauge zu einem Krystallbrei von Nitrococcussäure und Oxalsäure; durch Auflösen in Wasser, Fällen der Oxalsäure mit Bleinitrat und Eindampfen des Filtrats wird die Nitrococcussäure in gelben rhombischen Tafeln erhalten, die sich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether lösen. Die Säure färbt die Haut gelb, löst Zink und Eisen und wird durch Schwefelammonium reducirt.

Die nitrococcussauren Salze, $2MO . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4$, sind alle in Wasser, viele auch in Alkohol löslich, und meistens leicht krystallisirbar; beim Erhitzen detoniren sie heftig.

Nitrococcussaures Kali, $2KO . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4$, krystallisirt in gelben Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, und unlöslich in Aether.

Das Ammoniumsalz, $2NH_4O . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4 + HO$, ist in seinen Eigenschaften dem Kalisalz ähnlich.

Das Barytsalz, $2BaO . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4 + 2HO$, bildet gelbe in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle.

Nitrococcussaures Kupferoxyd bildet apfelgrüne in Wasser lösliche Nadeln.

Nitrococcussaures Silberoxyd, $2AgO . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4$, aus der wässerigen Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Silber dargestellt, bildet gelbe in Wasser lösliche Nadeln, die bei 200° heftig explodiren.

Brasilin.

Sapanroth. Ein aus dem Sapanholze erhaltener krystallinischer Farbstoff; wahrscheinlich kommt derselbe Farbstoff im Fernambuk- und

Brasilienholz vor. Chevreul [1]) hatte zuerst aus Brasilienholz durch Ausziehen mit Wasser, Behandeln mit Bleioxyd und Leimlösung und Ausziehen des eingedampften Filtrats mit Alkohol eine krystallinische Substanz dargestellt, die Andere nach ihm nicht erhalten konnten. Bolley hat die krystallinische Substanz untersucht, welche sich aus einer grösseren Menge Sapanholzextract abgesetzt hatte. Zusammensetzung des Brasilins: $C_{44}H_{20}O_{14} + 3\ HO$.

Das Brasilin krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien bernsteingelben Rhomboëdern; aus gewöhnlichem Weingeist scheiden sich beim langsamen Verdunsten kleine goldgelbe Krystallnadeln von wasserhaltendem Brasilin ab, welche bei 100° alles Wasser verlieren. Es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether; es zersetzt sich schon bei 130° bis 140°, mit Salpetersäure erhitzt giebt es Pikrinsäure. Festes wie gelöstes Brasilin färbt sich bald am Licht gelbroth, fast augenblicklich im Sonnenlicht. Die wässerige farblose oder schwach gelbliche Lösung von Brasilin giebt schon mit Spuren von Ammoniak oder einem andern Alkali eine dunkelcarminrothe Lösung; krystallisirbare Verbindungen mit den Basen liessen sich nicht hervorbringen. Beim längeren Stehen und langsamen Abdampfen einer weingeistigen Lösung von Brasilin an freier Luft wurden neben Brasilinkrystallen Flimmern von cantharidengrünem Glanz erhalten, welche mit Kali erhitzt Ammoniak entwickelten.

Hämatoxylin.

Hämatin. [2]) Der Farbstoff des Blauholzes (von *Haematoxylon campechianum*). Von Chevreul dargestellt, später von Erdmann und von Hesse untersucht. Er zeigt sich dem Farbstoff des Rothholzes (Brasilin) ähnlich, ist aber doch verschieden. Zusammensetzung: $C_{32}H_{14}O_{12}$.

Der Farbstoff krystallisirt aus wässerigen Lösungen gewöhnlich mit 6 At. Wasser in blassstrohgelben glänzenden durchsichtigen Säulen, die in der Luft leicht verwittern; aus einer heissgesättigten Lösung scheiden sich hellgelbe harte Krusten ab, welche 2 At. Wasser enthalten; bei 100° geht alles Krystallwasser fort. Das Hämatoxylin schmeckt stark süssholzartig; es löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist oder Aether; die Lösungen haben das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 92°$.

Zur Darstellung von Hämatoxylin zieht man trocknes Blauholzextract mit Sand gemengt mit Aether aus, dampft ab, und lässt den syrupsdicken Rückstand mit Wasser vermischt längere Zeit stehen; die

---

[1]) Chevreul, Annal. d. chim. Bd. 66, S. 226. Bolley, Schweiz. Zeitschr. 1864, S. 132; Jahresber. 1864, S. 545.

[2]) Chevreul, Annal. de chim., Vol. 83, p. 53 u. 126. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 26, S. 193. — Hesse, Ebend. Bd. 75, S. 218; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 109, S. 332.

hierbei sich abscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser, das eine Spur schwefliger Säure enthält, farblos erhalten.

Das Hämatoxylin färbt sich am Sonnenlicht ohne Veränderung seiner Zusammensetzung roth; es wird durch Erhitzen zersetzt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, anfänglich ohne Zersetzung, später schwärzt es sich; Salpetersäure oxydirt es. Weinsaures Kupferoxyd-Kali, Silbersalz und Goldchlorid werden durch den Farbstoff reducirt. Bei vollständigem Abschluss von Sauerstoff löst es sich in reinem oder kohlensaurem Alkali mit schwach röthlicher Farbe; bei Zutritt der Luft färbt sich die Lösung bald blau, zuletzt braun unter Absorption von Sauerstoff. In concentrirtem Ammoniak löst es sich bei Luftabschluss zu einer gelblichen Lösung (von Hämatinamid? $= C_{32}H_{14}O_{12} . N_2H_6$). Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft rasch dunkelroth, und scheidet dann auf Zusatz von Essigsäure Hämateïn, $C_{32}H_{12}O_{12}$, als hygroskopisches schwarz violettes Pulver mit grünlichem Schimmer ab, in dünnen Schichten roth durchscheinend; es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; es löst sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit rother, in wässerigem Ammoniak mit purpurrother Farbe; beim Stehen scheidet sich aus letzter Lösung Hämateïn-Ammoniak, $C_{32}H_{12}O_{12} + 2NH_3$, als violettschwarzes krystallinisches Pulver ab. Es giebt mit Wasser eine purpurrothe, mit Weingeist eine braunrothe Lösung; es löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe, die an der Luft braun wird; Chlorkalium, Kochsalz und Salmiak fällen es aus der wässerigen Lösung. Hesse erhielt krystallisirtes Hämateïn-Ammoniak, welches über Schwefelsäure getrocknet $C_{32}H_{12}O_{12} . NH_3 + 6HO$ ist. Die beiden Varbindungen scheinen Ammoniumverbindungen zu sein:

$$2NH_4O . C_{32}H_{10}O_{10}, \text{ und } NH_4O . C_{32}H_{11}O_{11} + 6HO.$$

Die wässerige Lösung von Hämatoxylin wird durch Barytsalz dunkelroth, durch Alaunlösung dunkelviolett, durch Bleisalz dunkelbraun gefällt, der letzte Niederschlag ist $2PbO . C_{32}H_9O_9$.

Santalin.

Santalsäure, Sandelroth[1]). Der rothe Farbstoff des Sandelholzes, von *Pterocarpus santalinus*. Zusammensetzung: $C_{30}H_{14}O_{10}$. Das Santalin bildet schöne mikroskopische, luftbeständige Krystallnadeln; sie sind geruchlos und geschmacklos, lösen sich nicht in Wasser, sind in Aether, und besonders leicht und mit blutrother Farbe in Weingeist löslich. Zur Darstellung des Farbstoffes wird das Sandelholz mit Weingeist ausgezogen und nach dem Abdampfen eines Theils des Weingeistes durch Zusatz von Wasser der Farbstoff gefällt, der dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Oder man fällt den weingeistigen Auszug

[1]) Pelletier, Annal. d. Pharm. Bd. 6, S. 48. Bolley, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 150. Weyermann u. Häffely, Ebend. Bd. 74, S. 226.

mit Bleizucker, kocht den violetten Niederschlag wiederholt mit Weingeist aus, und zerlegt den Rückstand dann mit Schwefelwasserstoff; beim Verdampfen der durch Auskochen des Niederschlags erhaltenen weingeistigen Lösung krystallisirt das Santalin.

Es schmilzt bei 104°, wird bei hoher Temperatur zersetzt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Bei Abschluss der Luft in Berührung mit wässerigem Ammoniak bildet es ein Amid, welches erst beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt. Mit den Alkalien giebt es mit violetter Farbe lösliche Verbindungen; die ammoniakalische Lösung giebt mit Barytsalz einen dunkelvioletten krystallinischen Niederschlag, $BaO \cdot C_{30}H_{13}O_9$; die weingeistige Lösung von Santalin giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, $2\,PbO \cdot C_{30}H_{13}O_9 + HO$.

Grönhartin,

Farbstoff [1]) aus einem aus Surinam stammenden „Grönhart" genannten Holz dargestellt. Zusammensetzung: $C_{60}H_{26}O_{12}$.

Das Grönhartin bildet goldglänzende, dem krystallisirten Jodblei ähnliche Krystalle, es löst sich kaum in kaltem, leichter in siedendem Wasser, auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, die Lösungen sind gelb, oder heiss gesättigt braunroth. Salpetersäure verwandelt das Grönhartin in einen gelben krystallinischen Körper, der mit Chlorkalk gekocht Chlorpikrin giebt, Bromwasser bildet Bromgrönhartin $C_{60}H_{22}Br_4O_{12} + 6HO$, welches sich leicht in Alkohol löst.

Alkalien färben Grönhartin dunkelroth, es bilden sich krystallisirbare Verbindungen, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen, in überschüssigem Alkali schwerlöslich sind. Essigsaure Thonerde färbt die Lösung von Grönhartin purpurroth, Eisenchlorid blutroth.

Das Grönhartin ist vielleicht identisch mit Taigusäure [2]).

Carthamin.

Carthaminsäure, Safflorroth. Der rothe Farbstoff des Safflors, den Corollen von *Carthamus tinctorius*, welche etwa $^1/_2$ Proc. davon enthalten; von Dufour unrein, von Schlieper [3]) rein dargestellt. Zusammensetzung: $C_{28}H_{16}O_{14}$. Das Carthamin ist ein metallischglänzendes grünlichschillerndes oder braunrothes amorphes Pulver, sehr fein vertheilt ist es roth; in Wasser ist es schwerlöslich, in Aether unlöslich, in Weingeist leicht löslich; ein Tropfen der purpurrothen Lösung hinterlässt beim Verdunsten auf einem Uhrglas einen grünlich metallisch glänzenden Ueberzug.

Zur Darstellung von Carthamin wird der Safflor zuerst mit reinem

---

[1]) Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 99, S. 1. — [2]) Arnaudon, Compt. rend. Bd. 46, S. 1152; Jahresber. 1858, S. 264.

[3]) Schlieper, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 58, S. 357.

oder Essigsäure haltendem Wasser ausgewaschen zur Entfernung eines gelben Farbstoffs, worauf man mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron das Carthamin auszieht; in die abgepresste mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung bringt man reine Baumwolle; der rothe Farbstoff schlägt sich darauf nieder; man zieht ihn dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron aus, fällt mit Citronsäure und löst den abgewaschenen Niederschlag in Alkohol, welche Lösung beim Verdampfen das reine Carthamin hinterlässt.

Das Carthamin ist nicht flüchtig, es ist leicht zersetzbar; die wässerige oder weingeistige Lösung wird schon durch Kochen und Abdampfen in der Wärme zersetzt, es bildet sich durch Sauerstoffaufnahme eine braune gummiartige Masse. Es löst sich in wässerigen Alkalien mit gelbrother Farbe; die alkalische Lösung absorbirt leicht Sauerstoff und wird gelb.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Paraoxybenzoësäure (Malin[1]).

Das Carthamin wird zum Rothfärben besonders von Seide verwendet, die schöne Farbe bleicht bald am Licht; es wird mit Talkpulver vermischt oder in Lösung als rothe Schminke benutzt.

Bixin.

Der rothe Farbstoff des Orleans[2]), einer gelbrothen Pflanzenfarbe, bestehend aus dem Mark der Früchte von *Bixa Orellana*. Nach Kerndt ist dieser Farbstoff verschieden von dem sehr ähnlichen der Spargelbeeren. Der Farbstoff ist genauer von Mylius untersucht. Zusammensetzung nach Bolley: $C_{10}H_6O_4$; nach Stein: $C_{30}H_{18}O_8$. Das Atomgewicht ist nicht bestimmt. Das reine Bixin ist ein amorpher zinnoberrother Körper; er ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Weingeist und Aether, leichter löslich in heissem Weingeist (in 25 Theilen), bei 145° noch nicht schmelzend.

Um das Bixin aus dem Orlean abzuscheiden, wird guter Cayenne-Orlean mit Wasser ausgewaschen, und der Rückstand nach dem Trocknen mit Weingeist ausgekocht; das Filtrat wird abgedampft, der hierbei bleibende Rückstand mit Aether ausgezogen, und der unlösliche Theil in Weingeist gelöst mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt. Der ausgewaschene Farblack wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das gefällte Schwefelblei getrocknet und mit Weingeist ausgekocht; aus dieser Flüssigkeit fällt Wasser das reine Bixin. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure verändern es nicht; concentrirte Schwefelsäure färbt es zuerst blau,

[1]) Chem. Centralbl. 1865. S. 998.

[2]) Kerndt, Jahresber. 1849, S. 457. Piccard, Schweiz. pol. Zeitschr. 1861, Bd. 6, S. 94; Jahresber. 1861, S. 109. Mylius, Schweiz. pol. Zeitschr. 1864, Bd. 9, S. 134; Jahresber. 1864, S. 546. Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 102, S. 175.

dann grün und verkohlt es zuletzt; mit Salpetersäure erhitzt wird es zerstört, wobei sich zuweilen ein moschusartiger Geruch entwickelt. Wässerige schweflige Säure entfärbt es beim Erhitzen. Chlor zersetzt es rasch. Es löst sich in wässerigen kaustischen, in einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien und auch in Seifenlösung. Aus alkoholischer Lösung wird es durch die meisten Metallsalze gefällt; der Bleiniederschlag ist orange.

Luteolin.

Der gelbe Farbstoff[1]) des Wau (*Reseda luteola*), von Chevreul, Moldenhauer und von Schützenberger und Paraf untersucht. Zusammensetzung: $C_{24}H_8O_{10} + 3\,HO$ oder $C_{10}H_{14}O_{16} + 5\,HO$. Dieser Farbstoff zeigt gleiche Zusammensetzung, und auch manche Aehnlichkeiten mit dem Paradatiscetin, einem Zersetzungsproduct des Quercetin (s. S. 108), doch scheint er damit nicht identisch zu sein.

Das Luteolin krystallisirt am leichtesten aus Wasser, welches 2 Proc. Alkohol enthält, in gelben seideglänzenden Nadeln; es schmeckt schwach bitter, löst sich in etwa 5000 Thln. kochendem Wasser und 625 Thln. Aether und 37 Thln. Alkohol, leichter in warmer concentrirter Essigsäure; lufttrocken verliert es auf 150° erhitzt das Krystallwasser (10,4 Proc.); es ist sublimirbar und schmilzt bei 320°.

Das Luteolin wird durch Auskochen des Wau mit Weingeist oder mit 8 Thln. Wasser und 1 Thl. 50procentigem Branntwein erhalten; beim Abdampfen und Stehenlassen krystallisirt rohes Luteolin, durch Abwaschen mit Aether, Auflösen in Weingeist, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus einem Gemenge von Wasser und Glycerin wird es rein erhalten. Leicht wird es so erhalten, dass man den alkoholischen Auszug von Wau mit Wasser fällt, und den Niederschlag in einem starken Gefäss mit Wasser auf 250° erhitzt; das Luteolin findet sich dann nach dem Erkalten in Krystallen an den Gefässwänden.

Das Luteolin reducirt salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, es bildet beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure; mit Phosphorsäureanhydrid auf 200° erhitzt wird es roth; mit Ammoniak bei Abschluss der Luft erhitzt bildet es eine amidartige Verbindung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Phloroglucin, Protocatechusäure und Wasserstoff. Es löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe; es fällt die Bleizuckerlösung gelb: $2\,PbO \cdot C_{24}H_8O_{10}$.

---

[1]) Chevreul, Berzelius' Jahresber. Bd. 11, S. 280. Moldenhauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 280. Schützenberger u. Paraf, Compt. rend. Bd. 52, S. 92. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94, S. 368. Rochleder u. Breuer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 99, S. 433.

Carotin.

Der Farbstoff[1]) der gelben Möhre (*Daucus Carota*); von Wackenroder zuerst dargestellt, von Husemann näher untersucht. Zusammensetzung: $C_{36}H_{24}O_2$. Fröhde und Sorauer halten das Carotin für gefärbtes Cholesterin[2]).

Das Carotin bildet rothe octaëdrische oder würfelförmige Krystalle von Goldglanz oder Sammtglanz; sie sind geschmacklos, riechen beim Erwärmen veilchenwurzelartig, sie lösen sich nicht in Wasser und kaum in kochendem Weingeist, wenig in Aether und Chloroform; sie sind leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, in Benzol, fetten und flüchtigen Oelen. Das Carotin wird bei 100° lebhaft roth, schmilzt bei 168° zu einer dunkelrothen, nach dem Erkalten amorphen Masse.

Zur Darstellung von Carotin wird der ausgepresste Saft der fein zerriebenen Rüben mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Gallustinctur gefällt. Das Coagulum wird wiederholt mit Weingeist ausgekocht (wobei Hydrocarotin und Mannit sich lösen) und der Rückstand nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen; nach dem Abdestilliren eines Theils des Schwefelkohlenstoffs vermischt man die Lösung mit dem gleichen Volum absoluten Alkohol, worauf beim Stehen das Carotin krystallisirt; die Krystalle werden dann mit heissem Alkohol abgewaschen.

Das Carotin wird, längere Zeit auf 150° erhitzt, braunroth und zersetzt, es ist dann leicht löslich in Weingeist und Aether, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff. Am Licht bleicht es sehr bald; so verändert verhält es sich gegen Lösungsmittel dann wie das durch Erhitzen veränderte Carotin. Es löst sich in Schwefelsäure mit purpurblauer Farbe, Wasser fällt daraus dunkelgrüne Flocken; durch wasserfreie schweflige Säure wird es indigblau; aus Benzol krystallisirt dann wieder rothes Carotin. Salpetersäure löst es, Wasser fällt aus dieser Lösung Nitrocarotin. Chlorgas verwandelt es in farbloses Tetrachlorcarotin, $C_{36}H_{20}Cl_4O_2$. Auch Brom und Jod bilden Substitutionsproducte. Salzsäuregas, die verdünnten Säuren und die in Weingeist oder Wasser gelösten Alkalien zersetzen das Carotin nicht. Seine Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt.

Hydrocarotin nennt Husemann einen farblosen in den Möhren neben Carotin enthaltenen Körper, von der Zusammensetzung: $C_{36}H_{30}O_2$, der vielleicht durch Oxydation in Carotin übergeht. Fröhde hält diesen Körper für Cholesterinhydrat[3]). Aus der beim Ausziehen des

---

[1]) Wackenroder, Geiger's Magaz., Bd. 33, S. 144. Zeise, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40, S. 297. Husemann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 200. — [2]) Archiv d. Pharm. [2] Bd. 126, S. 193. Vergl. Husemann, Ebend. Bd. 130, S. 30. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 102, S. 424.

Coagulums von Möhrensaft mit Alkohol erhaltenen Lösung scheidet sich beim längern Stehen Hydrocarotin mit Mannit krystallinisch ab (s. S. 218); noch mehr beim Eindampfen der Mutterlauge; durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist wird das erstere rein erhalten.

Das Hydrocarotin bildet farblose, seideglänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche sich in kochendem Weingeist, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wie in Benzol, in flüchtigen und fetten Oelen lösen. Es wird über 100° gelblich und schmilzt bei 126° zu einer amorphen nicht mehr krystallisirbaren Masse; es verkohlt bei 280°. Chlor, Brom und Jod bilden Substitutionsproducte (s. unten). Kalihydrat zersetzt es erst beim Schmelzen.

Tetrachlorhydrocarotin, $C_{36}H_{26}Cl_4O_2$, durch Einwirkung von trocknem Chlorgas erhalten, ist ein weisses Pulver, welches durch Schmelzen bei 118° roth wird; es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Tribromhydrocarotin, $C_{36}H_{27}Br_3O_2$, hellgelbes Pulver, nicht ohne Zersetzung schmelzbar, es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, aber krystallisirt nicht. Beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung bildet sich ein rother bromfreier Körper, vielleicht Carotin.

Jodhydrocarotin, $C_{36}H_{29}JO_2$, bildet sich unter Einwirkung von Sonnenlicht; ein gelbweisses Pulver, welches sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol löst.

Curcumagelb.

Curcumin[1]). Der gelbe Farbstoff der Gelbwurzel, von *Amomum Curcuma* (*Rad. curcumae long.*), einer in China und Ostindien cultivirten Pflanze. Die Zusammensetzung drückt die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ aus, das Atomgewicht ist nicht bekannt. Das Curcumin ist gelb, in Masse zimmtbraun, im durchfallenden Licht dunkelroth, beim Zerreiben ein gelbes Pulver bildend; es löst sich wenig selbst in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in fetten und flüchtigen Oelen; es schmilzt bei 40°.

Zur Darstellung des Farbstoffs werden die mit Wasser wiederholt ausgekochten Wurzeln getrocknet, mit Weingeist ausgezogen und das Filtrat verdampft; der trockne Rückstand wird mit Aether behandelt und das beim Verdampfen der Lösung bleibende unreine Curcumagelb in Alkohol gelöst und mit Bleizucker gefällt; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; der getrocknete Niederschlag von Schwefelblei und Curcumin wird nun mit Aether ausgezogen, worauf beim Verdunsten des Aethers Curcumagelb in gelblichen Schuppen zurückbleibt.

---

[1]) Pelletier u. Vogel, Journ. de pharm. Juillet 1815, p. 259. Vogel jun., Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 297.

Der Farbstoff bleicht an der Sonne; er löst sich in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure ohne Zersetzung mit rother Farbe; eine mit Borsäure versetzte weingeistige Lösung giebt beim Abdampfen eine carmoisinrothe Verbindung; in Alkalien löst Curcumagelb sich mit rothbrauner Farbe, weshalb die Curcumatinctur oder das Curcumapapier gewöhnlich als Reagens auf Basen angewendet wird. Charakteristisch ist das Verhalten der Borsäure gegen Curcumin; es wird selbst durch eine geringe Menge der Säure besonders bei Gegenwart einer stärkern Mineralsäure rothbraun gefärbt. Wird eine alkoholische Lösung von Curcumin und Borsäure mit Wasser versetzt, so bildet sich ein rother Niederschlag, der in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, in Alkohol mit orangegelber Farbe löslich ist. Beim Kochen des Niederschlags mit Wasser wird alle Borsäure gelöst, und das Curcumin in ein gelbes Harz, *Pseudocurcumin*, verwandelt, das sich in Alkohol, Aether und Benzol löst, durch Alkalien grünlich grau gefärbt wird.

Die alkoholische Lösung von Borsäure-Curcumin wird durch Erhitzen mit Mineralsäure blutroth, beim Erkalten scheidet sich ein körniger fast schwarzer Körper ab, der Rosocyanin; es ist unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, in Alkohol löst es sich mit schön rother Farbe besonders bei Gegenwart von etwas Säure, durch längeres Sieden wird die Lösung gelb, und enthält dann Pseudocurcumin. Die rothe Lösung wird durch Alkali schön lasurblau; Kalk- und Barytwasser geben mit der Lösung schön blaue Niederschläge [1]).

Die rothe Färbung des Curcumins durch Borsäure, welche besonders bei Gegenwart stärkerer Säure deutlich hervortritt, macht den Farbstoff geeignet, als empfindliches Reagens auf Borsäure zu dienen.

In der Färberei findet Curcumagelb nur eine beschränkte Anwendung zum Färben von Wolle und Seide; es dient hier fast immer nur als Zusatz zum Nüanciren von Tönen; es dient ferner zum Färben von Holz, Firnissen u. s. w.; in Indien wird es zum Färben von Speisen benutzt.

Gentiangelb.

Gentianin. Gentiansäure [2]). Farbstoff aus der Wurzel von *Gentiana lutea*. Zusammensetzung: $C_{28}H_{10}O_{10}$. Dieser Körper krystallisirt in blassgelben seideglänzenden Nadeln; er ist geschmacklos, kaum löslich in Wasser, löst sich in der Kälte wenig, bei Siedhitze ziemlich leicht in Alkohol oder Aether. Er sublimirt bis etwa 300° vorsichtig erhitzt in gelben Dämpfen; giebt beim Zusammenreiben mit wasserfreier Schwefelsäure eine Flüssigkeit, aus welcher Wasser unverändertes Gentiangelb abscheidet. Mit Salpetersäure zusammengebracht bildet sich ein grünes

---

[1]) Schlumberger, Chem. Centralblatt 1866, S. 964.

[2]) Trommsdorff, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 21, S. 134. Leconte, Ebend. Bd. 25, S. 200. Baumert, Ebend. Bd. 62, S. 106.

Pulver von Dinitrogentianin, $C_{28}H_8(NO_4)_2O_{10} + 2\,HO$, oder bei stärkerer Säure ein hellgelbes Pulver, Trinitrogentianin, $C_{28}H_7(NO_4)_3O_{10}$.

Gentiangelb löst sich in wässerigen Alkalien mit lebhaft goldgelber Farbe, es bilden sich hier zum Theil krystallisirbare goldgelbe Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, besonders $KO \cdot C_{28}H_{10}O_{10}$ und $KO \cdot 2\,C_{28}H_{10}O_{10}$. Die weingeistige Lösung giebt mit Baryt- oder Bleisalz gelbe unlösliche Niederschläge, $2\,BaO \cdot C_{28}H_{10}O_{10}$ und $4\,PbO \cdot C_{28}H_{10}O_{10}$.

Euxanthinsäure.

Euxanthin. Purreesäure[1]). Der Hauptbestandtheil des als Purree aus China und verschiedenen Theilen Ostindiens in den Handel kommenden Farbstoffs, über dessen Ursprung die Angaben sehr widersprechend sind; nach Einigen ist das Purree eingedampfter Harn von Kameelen, Büffeln, Elephanten oder Kühen; oder es setzt sich aus dem Harn dieser Thiere besonders nach dem Verzehren bestimmter Früchte ab; nach Anderen ist es ein Darmstein oder Gallenstein der genannten Thiere. Stenhouse hält es für einen eingedampften Pflanzensaft, welche Behauptung jedoch des Beweises noch entbehrt.

Fast gleichzeitig von Erdmann und Stenhouse dargestellt und untersucht. Ob das Euxanthin ein Glucosid sei, wie Schmid meint, ist noch zweifelhaft.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{18}O_{22}$. Das Euxanthin krystallisirt aus gewöhnlichem Weingeist in wasserhaltenden blassgelben glänzenden Nadeln, $C_{42}H_{18}O_{22} + 2\,HO$; aus dem wässerigen Ammoniaksalz abgeschieden ist die Säure: $C_{42}H_{18}O_{22} + 6\,HO$. Die Säure löst sich kaum in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sie löst sich in Alkohol und in Aether, sie ist geruchlos und schmeckt süsslich, hinterher bitter.

Das Purree enthält hauptsächlich Euxanthinsäure in Verbindung mit Magnesia; um erstere rein daraus darzustellen, wird das Farbmaterial mit Wasser ausgekocht, der Rückstand mit kochender Salzsäure behandelt, und die aus dem Filtrat beim Erkalten krystallisirende Euxanthinsäure nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man kann auch das Purree mit verdünnter siedender Essigsäure lösen, das Filtrat mit Bleizucker fällen und den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzen; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser abgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Um Euxanthin zu reinigen, behandelt man es mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak; der so erhaltene Niederschlag wird mit einer

---

[1]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 33, S. 190; Bd. 37, S. 385; Bd. 71, S. 195. Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 425. Laurent, Jahresber. 1849, S. 457. Schmid, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 88.

Lösung von kohlensaurem Ammoniak, worin er unlöslich ist, abgewaschen, endlich in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt.

Die Euxanthinsäure verliert bei 120° das Krystallwasser; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 160° bis 180°, wobei sich Euxanthon (s. S. 223) neben Kohlensäure und Wasser bildet. Euxanthinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure; aus der gelblichen Lösung krystallisirt beim Erkalten Euxanthon, während Hamathionsäure in Lösung bleibt (s. S. 225); die Lösung soll auch einen die alkalische Kupferlösung reducirenden Körper enthalten.

Chlor und Brom bilden mit wässerigem Euxanthin Substitutionsproducte (s. S. 224); kalte Salpetersäure bildet zuerst Nitroeuxanthinsäure, beim Erhitzen bildet sich Kokkinonsäure (s. S. 225), zuletzt Oxypikrinsäure (s. Bd. I. S. 449) und Oxalsäure. Schmelzendes Kalihydrat löst Euxanthinsäure mit Scharlachfarbe, Säuren scheiden aus dem Product einen harzartigen Körper ab.

Die Euxanthinsäure bildet mit den Basen Verbindungen, $MO.C_{42}H_{17}O_{21}$; sie verbindet sich mit den reinen Alkalien und zersetzt die kohlensauren Salze derselben unter Entwickelung von Kohlensäure; die euxanthinsauren Alkalien sind krystallisirbar und in Wasser löslich; sie werden aus dieser Lösung durch concentrirte Lösungen von Kali- oder Ammoniakbicarbonat abgeschieden; die wässerige Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen gelbe gallertartige Niederschläge, die in der Mutterlauge nicht merkbar löslich sind, in Wasser sich aber mehr oder weniger leicht lösen.

Euxanthinsaures Kali, $KO.C_{42}H_{17}O_{21} + HO$, krystallisirt aus einer heissen Lösung der Säure in überschüssigem doppelt-kohlensaurem Kali.

Das in gleicher Weise dargestellte Ammoniumsalz, $NH_4O.C_{42}H_{17}O_{21}$, bildet hellgelbe glänzende Krystallnadeln.

Euxanthinsaure Magnesia. Das neutrale Ammoniaksalz wird durch neutrale Magnesiasalze nicht gefällt; wird eine Salmiak haltende ammoniakalische Lösung von Chlormagnesium mit euxanthinsaurem Ammoniak und freiem Ammoniak versetzt, so bildet sich ein gelber amorpher Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst; die beim Erkalten sich abscheidende gelbrothe Gallerte verwandelt sich beim Stehen bald in ein gelbes krystallinisches Pulver, dies ist ein basisches Salz, wahrscheinlich $2MgO.C_{42}H_{17}O_{21} + 8HO$; einmal krystallinisch abgeschieden ist es jetzt selbst in siedendem Wasser fast ganz unlöslich; es verliert das Krystallwasser bei 130°.

Neutrales euxanthinsaures Blei, $PbO.C_{42}H_{17}O_{21}$, wird durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit Bleizucker in wässeriger Lösung als gelber flockiger Niederschlag erhalten. Aus einer alkoholischen Lösung von Euxanthin fällt Bleiessig ein gelbes basisches Salz, $2PbO.C_{42}H_{17}O_{21}$.

Euxanthinsaures Silberoxyd, $AgO.C_{42}H_{17}O_{21}$, ist ein gelatinöser gelblicher Niederschlag.

Das aus dem Purree dargestellte *Jaune indien* enthält Euxanthinsäure

verbunden mit Magnesia, zum Theil auch mit Thonerde (in 100 Thln. Farbe fand Erdmann 46 Magnesia, Wagner 34,3 Thonerde und 13,4 Magnesia). Diese Farbe wird hauptsächlich in der Oelmalerei verwendet und hier oft anderen gelben Farben, Chromgelb, Kadmiumgelb u. s. w., vorgezogen.

Euxanthon.

Purrenon. Porron. Zersetzungsproduct des Euxanthins. Zusammensetzung: $C_{40}H_{12}O_{12}$, vielleicht $C_{20}H_6O_6$; demnach vielleicht isomer mit Alizarin. Euxanthon bildet blassgelbe glänzende Nadeln, die sich wenig in Wasser und in kaltem Weingeist oder Aether, leicht in siedendem Alkohol lösen; es sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen grösstentheils unzersetzt.

Das Euxanthon entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von Euxanthin auf 160° bis 180°; beim Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak bleibt es zurück und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Wird Euxanthin langsam in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser Euxanthon ab.

Der Zusammensetzung nach kann man annehmen, es bilde sich hier nur Euxanthon, Kohlensäure und Wasser:

$$\underbrace{C_{42}H_{18}O_{22}}_{\text{Euxanthin}} = \underbrace{C_{40}H_{12}O_{12}}_{\text{Euxanthon}} + C_2O_4 + 6\,HO$$

Es ist jedoch sehr fraglich, ob sich nicht noch andere Producte bilden, die bis jetzt übersehen sind; beim Auflösen in Schwefelsäure bildet sich zunächst noch eine gepaarte Säure, die Hamathionsäure (s. S. 225), und nach Schmid auch ein die alkalische Kupferlösung reducirendes Product, nach ihm vielleicht Glucose.

Chlor- oder bromhaltende Substitutionsproducte von Euxanthon sind bis jetzt nicht aus diesem, sondern nur durch Zersetzung von Chlor- und Bromeuxanthinsäure mit Schwefelsäure dargestellt.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon entsteht zuerst Porphyrinsäure, dann Oxyporphyrinsäure und zuletzt Oxypikrinsäure (Bd. I, S. 449) und Oxalsäure.

Porphyrinsäure, $C_{26}H_5(NO_4)_3O_8$, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich wenig in Wasser, leicht in heissem Alkohol mit rother Farbe löst. Die Säure bildet rothe beim Erhitzen leicht verpuffende Salze. Das Ammoniumsalz, $NH_4O.C_{26}H_4(NO_4)_3O_7$, ist roth, wenig löslich in Wasser; beim Erhitzen bildet sich unter Ammoniakverlust ein saures Salz in hellrothen federartigen Massen krystallisirend. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit den Salzen der Erdalkalien und Metalle werden die betreffenden Verbindungen als rothe in vielem Wasser meist lösliche Niederschläge erhalten.

Die bei längerer Einwirkung von Salpetersäure entstandene Oxyporphyrinsäure unterscheidet sich kaum von der Porphyrinsäure und ist

wohl mit dieser identisch; nach Erdmann enthält sie 1 At. H weniger als Porphyrinsäure, und das Ammoniaksalz ist auch in überschüssigem kohlensauren Ammoniak löslich, wie das Kalisalz in überschüssigem doppelt kohlensauren Kali.

Bichloreuxanthinsäure.

$C_{42}H_{16}Cl_2O_{22}$. Das Product der Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheilte Euxanthinsäure bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe goldglänzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol sind. Durch Auflösen in Schwefelsäure und Versetzen mit Wasser wird Trichloreuxanthon, $C_{40}H_9Cl_3O_{12}$, gefällt, während eine chlorhaltende gepaarte Schwefelsäure in Lösung bleibt, deren Barytsalz löslich ist.

Die Bichloreuxanthinsäure wird durch Ammoniak, Kali oder Natron gelöst, durch überschüssiges kohlensaures Alkali wird das Salz gallertartig abgeschieden. Die wässerige Lösung der Alkalisalze wird durch die verschiedenen Salze der Erdalkalien und Metalle gallertartig gefällt.

Bibromeuxanthinsäure.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{16}Br_2O_{22}$. Bildet sich bei Einwirkung von Brom auf wässeriges Euxanthin. Durch Auflösen in Alkohol wird es als gelbe, theils krystallinische theils amorphe Masse erhalten. Die Verbindung zeigt mit dem Chloreuxanthin ähnliches Verhalten. Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bildet sich Bromeuxanthon, wahrscheinlich: $C_{40}H_9Br_3O_{12}$, und eine bromhaltende gepaarte Schwefelsäure.

Die Bibromeuxanthinsäure bildet mit den meisten Basen gallertartige Verbindungen, die beim Stehen zum Theil krystallinisch werden; das Ammoniaksalz ist in reinem Wasser löslich.

Nitroeuxanthinsäure.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{17}(NO_4)O_{22}$. Bildet sich bei 24stündiger Einwirkung von kalter Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht auf Euxanthin; das so erhaltene krystallinische Pulver wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Nitroeuxanthin ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver; es löst sich auch in kochendem Alkohol schwer, noch weniger in Wasser. Es bildet mit den Basen Salze, die gelb und meistens gallertartig sind, das Ammoniak- und Kalisalz wird beim Stehen krystallinisch. Beim Erwärmen der Nitroeuxanthinsäure oder der Euxanthinsäure mit Salpetersäure bildet sich neben Oxalsäure Kokkinonsäure: $C_{12}H_3(NO_4)O_6$. Diese Säure bildet gelbe Krystallkörner, sie giebt mit den Basen scharlachrothe Salze, die beim Erhitzen schwach verpuffen.

Die Kokkinonsäure geht durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure in Oxypikrinsäure über.

Hamathionsäure.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{14}O_{24}.S_2O_6$. Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Euxanthinsäure; wird diese Lösung (S. 222) mit Wasser versetzt und die vom Euxanthon abfiltrirte Lösung mit Bleicarbonat gesättigt, so bleibt hamathionsaures Salz gelöst. Die daraus dargestellte freie Säure bildet im Vacuum abgedampft einen Syrup, der sich in der Wärme leicht zersetzt unter Abscheidung von Schwefelsäure. Die hamathionsauren Salze sind löslich in Wasser, sie trocknen im Vacuum zu amorphen Massen ein; an der Luft zersetzen sie sich leicht unter Abscheidung eines braunen Pulvers.

Anchusin.

Alkannaroth, Anchusasäure[1]). Ein in der Wurzel von Anchusa tinctoria enthaltener Farbstoff, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{34}H_{20}O_8$, nach Bolley $C_{35}H_{20}O_8$ entsprechen soll; ein dunkelrother, amorpher, harzähnlicher Körper, der unlöslich in Wasser ist, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen sich mit carmoisinrother Farbe löst. Um diesen Farbstoff darzustellen, werden die mit Wasser erschöpften Wurzeln mit Alkohol ausgezogen; die Tinctur wird nach Zusatz von etwas Salzsäure eingedampft und der ätherische Auszug des Rückstandes mit Wasser geschüttelt, worauf der Aether nach dem Abdampfen das Alkannaroth zurücklässt.

Die alkoholische Auflösung von Anchusin zersetzt sich beim Kochen, indem Alkannagrün, ($C_{34}H_{22}O_8$), entsteht, ein in Aether leicht, in Weingeist schwieriger löslicher Körper.

Rottlerin.

Der Farbstoff[2]) aus den Haaren und Drüsen der Früchte von *Rottleria tinctoria*, welche in Ostindien zum Färben benutzt werden. Zusammensetzung: $C_{22}H_{10}O_6$. Nach Rochleder identisch mit dem Spaltungsproduct des Aloins (s. d. S. 236).

Das Rottlerin wird durch Ausziehen des Farbmaterials mit Aether erhalten; beim Abdampfen krystallisirt es in gelben seideglänzenden Krystallen, es ist unlöslich in Wasser, und schwerlöslich in kaltem, leichter

---

[1]) Pelletier, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 51, S. 182. — Bolley u. Wydler, Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 62, S. 141.

[2]) Anderson, Pharm. Centralbl. 1855, S. 372. Rochleder, Chem. Centralbl. 1863, S. 606.

löslich in heissem Alkohol und in Aether. Es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann. Brom entfärbt es und bildet ein nicht krystallisirbares Substitutionsproduct; Salpetersäure bildet ein gelbes Harz und bei weiterer Einwirkung Oxalsäure.

Das Rottlerin löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien, die tiefrothe Lösung färbt Seide ohne Beize lebhaft und dauernd orange; Baumwolle lässt sich damit nicht schön färben.

Ilixanthin.

Ein in den Blättern von *Ilex aquifolium* besonders im August enthaltener Farbstoff[1]). Zusammensetzung: $C_{34}H_{22}O_{22}$. Strohgelbe mikroskopische Krystallnadeln, die sich in heissem Wasser und Weingeist lösen und bei 198° schmelzen.

Dieser Farbstoff wird aus den Blättern durch Ausziehen mit Weingeist erhalten und krystallisirt beim Verdampfen der Tinctur.

Das Ilixanthin zersetzt sich beim Erhitzen; seine Lösung wird durch Säuren farblos, durch Alkalien orangegelb gefärbt. Es färbt mit Thonerde- oder Eisensalz gebeizte Zeuge gelb.

Der Farbstoff von *Polygonum fagopyrum* zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Ilixanthin.

Chlorophyll.

Blattgrün[2]). Dieser in allen grünen Pflanzentheilen enthaltene Farbstoff ist vielfach Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen; es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, ihn ganz rein darzustellen; wir wissen daher nicht, wie er zusammengesetzt ist, und ob das Blattgrün in allen Pflanzen derselbe Körper ist.

Berzelius unterschied drei Modificationen des Blattgrüns: das in frischen Blättern enthaltene, das aus trocknen Blättern dargestellte, und ein dunkles Blattgrün. Diese drei Modificationen sind alle offenbar noch Gemenge verschiedener Substanzen.

Das Chlorophyll findet sich in den Zellen der Pflanzen theils in flüs-

---

[1]) Moldenhauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, S. 346.

[2]) Macaire-Princep, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 38, S. 415. Berzelius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 21, S. 257 u. S. 262. Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 33, S. 478. Verdeil, Ebendas. Bd. 55, S. 187. Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 37. Fremy, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87, S. 319; Bd. 98, S. 246; Annal. de chim. et phys. [4] Bd. 7, S. 78; Compt. rend. Bd. 50, S. 405; Bd. 61, S. 188. Stokes, Chem. Centralbl. 1865, S. 64. Filhol, Compt. rend. Bd. 61, S. 371; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, S. 126. Trécul, Compt. rend. Bd. 61, S. 435. Wittstein, Jahresber. 1853, S. 564.

sigem Zustande, theils in kleinen Körnchen abgelagert. Man erhält es durch Ausziehen mit Aether, Verdampfen der grünen Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol; das Product ist eine dunkelgrüne amorphe Masse, die durch Erhitzen zersetzt wird, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist; die Lösungen zeigen verschiedene Färbung, sie werden am Sonnenlicht gelb. Blattgrün löst sich auch in Salzsäure, Schwefelsäure und in wässerigen Alkalien.

Nach Verdeil enthält dieses Chlorophyll noch Fett; durch Kochen der weingeistigen Lösung mit Kalkmilch und Ausziehen des Niederschlags mit Salzsäure und Aether soll reines Chlorophyll erhalten werden, welches stickstoffhaltig ist und als wesentlichen Bestandtheil Eisen enthalten soll (was Pfaundler bestätigt), wonach sich das Chlorophyll dem Blutfarbstoff anreihen würde. Nach Fremy wird aus der alkoholischen Lösung von Chlorophyll durch Thonerdehydrat der reine Farbstoff gefällt; dem grünen Lack wird durch Kochen mit Alkohol das reine Chlorophyll entzogen. Durch Behandeln des Chlorophylls mit Aether und Salzsäure oder anderen auch schwachen Säuren wird der grüne Farbstoff zerlegt in einen blauen, das Phyllocyanin, und einen gelben, das Phylloxanthin. Die stärkeren Basen bewirken eine ähnliche Spaltung; beim Kochen von Chlorophyll mit Baryt bildet sich ein Niederschlag von phyllocyaninsaurem Baryt und Phylloxanthin; durch Ausziehen mit Alkohol und Abdampfen des Filtrats wird das Phylloxanthin krystallisirt erhalten; es löst sich in Alkohol und Aether und färbt die Lösung sehr stark. Aus dem Barytsalz wird durch Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol oder Aether die Phyllocyaninsäure erhalten; die Säure ist in Alkohol und Aether mit olivengrüner Farbe löslich, in reflectirtem Licht erscheint die Lösung violett. Das Phyllocyanin wird im Herbst vorzugsweise zerstört, während Phylloxanthin zurückbleibt daher die Blätter gelb gefärbt erscheinen.

Nach Stokes besteht das Chlorophyll der Landpflanzen aus vier optisch verschiedenen Farbstoffen, zwei grünen und zwei gelben; das Phyllocyanin ist nach ihm ein Zersetzungsproduct der grünen Farbstoffe; das Phylloxanthin zeigt sich verschieden je nach seiner Darstellung. Die grünen Seepflanzen enthalten zum Theil die gleichen Farbstoffe wie die Landpflanzen, zum Theil noch weitere grüne und gelbe Körper.

Trécul will in den Zellen der Rinde von *Lactuca altissima* krystallisirtes Chlorophyll gefunden haben.

Die fleischigen meist wenig gefärbten Theile einzelner Pflanzen, z. B. der Distel- und Artischockenköpfe, sollen einen vom Chlorophyll verschiedenen Farbstoff enthalten, der sich wenig in Weingeist und in Aether, leichter in reinen und kohlensauren Alkalien mit grüner Farbe löst.

Bei vielen Bäumen und Sträuchern geht das Chlorophyll der Blätter im Herbst in einen rothen Farbstoff über, Blattroth oder Erythrophyll von Berzelius genannt; Wittstein hat gesucht, diesen Farbstoff aus den schön rothen Blättern des wilden Weinstocks, *Vitis hederacea*, abzuscheiden; er nennt denselben Cissotannsäure und giebt ihm die

Formel: $C_{20}H_{12}O_{16}$; es ist nicht nachgewiesen, dass der untersuchte Körper rein war.

Blumenfarbstoffe [1]).

Die gefärbten Verbindungen der Blumencorollen sind so gut wie ganz unbekannt; die betreffenden Untersuchungen geben durchaus keinen Aufschluss über die Natur dieser Farbstoffe, es ist nicht gelungen, dieselben rein darzustellen; es ist auch ganz ungewiss, ob z. B. die gelbe Farbe von verschiedenen Blüthen immer durch den gleichen Körper oder in verschiedenen Pflanzen durch verschiedene Körper bedingt ist. Es genügt daher, die sehr unvollständigen Resultate der bisherigen Versuche mit wenigen Worten anzuführen.

Blumengelb [2]), Anthoxanthin von Marquardt, Xanthin und Xanthëin von Fremy und Cloëz findet sich in gelben Blumen, zeigt verschiedene Eigenschaften; Xanthophyll, ein harziges Blattgelb, findet sich im Herbst in den gelbgefärbten Blättern von *Pyrus*, *Betula*, *Fraxinus* u. a. m.

Blumenblau, Anthocyan von Marquardt, Cyanin von Fremy und Cloëz findet sich in den blauen (Kornblumen, Veilchen u. s. w.), in Verbindung mit Säuren in den rothen (Rosen, Dahlien u. s. w.) und violetten Blumen.

Die rothe Farbe der Beeren soll zum Theil durch Säuren geröthetes Blau sein. Das Roth der Weinbeerschalen und der damit identische Farbstoff des Rothweins, Oenolin [2]) von Mulder (nach Glénard: $C_{20}H_{10}O_{10}$), soll mit dem Cyanin identisch sein.

Der Farbstoff der herbstlich gerötheten Blätter, Blattroth, Erythrophyll, soll verändertes Chlorophyll sein (s. d. A.)

---

[1]) Marquardt, Farben der Blüthen, Bonn 1835. Fremy u. Cloëz, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 62, S. 269. Filhol, Compt. rend. Bd. 39, S. 194; Bd. 50, S. 545 u. 1182; Bd. 57, S. 39. Macaire-Princep, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 38, S. 415. Berzelius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 21, S. 257 u. 262; Lehrbuch 3te Aufl. (1838) Bd. 7, S. 159, S. 175 u. S. 183. Nicklès, Journ. de Pharm. [2] Bd. 35, S. 328. Vergl. L. Gmelin, Handbuch, 4te Aufl., Bd. 7, Abthl. 2, S. 1414 u. folg.

[2]) Mulder, Chemie des Weins. Leipzig 1865, S. 44 u. 228. Glénard, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 54, S. 366; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 316.