

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1868

Indifferente Stoffe, zum Theil als Bitterstoffe bezeichnet

Indifferente Stoffe, zum Theil als Bitterstoffe bezeichnet.

Man hat früher eine Reihe von nicht näher untersuchten Körpern besonders aus dem Pflanzenreich, welche zum Theil nicht rein, sondern nur als extractartige Massen bekannt waren, dem Geschmack nach als Süß- und Bitterstoffe bezeichnet. Durch die nähere Untersuchung sind viele dieser Stoffe wie z. B. Salicin u. a. als zu anderen Gruppen besonders zu den Glucosiden gehörend erkannt; manche der nachstehend beschriebenen Körper gehören auch vielleicht in diese Gruppe oder lassen sich analog den Glucosiden spalten. Viele solcher Pflanzenstoffe sind noch nicht rein dargestellt. Nachstehend sollen hauptsächlich die im krystallinischen Zustand dargestellten Verbindungen besprochen werden ¹⁾.

Santonin.

Santonsäure. Cinin. Wurmsamenbitter²⁾. Ein wirksamer Bestandtheil des sogenannten Wurmsamens (*Semen cynae*) den Blütenköpfchen von *Artemisia contra*, Vhl. u. A. Ein in manchen Beziehungen den Harzen sich anschliessender Körper, von Kahler und von Alms entdeckt, von Trommsdorff und von Heldt näher untersucht. — Zusammensetzung: $C_{30}H_{18}O_6$.

Das Santonin krystallisirt in farb- und geruchlosen perlmutterglänzenden luftbeständigen Krystallen, die erst beim längeren Kauen einen schwach bitteren Geschmack zeigen. Es löst sich in etwa 5000 Thln. kaltem oder 250 Thln. kochendem Wasser; bei 18° in 12 Thln., bei 75° in 2,7 Thln. gewöhnlichem Alkohol, in 75 Thln. kaltem und 42 Thln. kochendem Aether, in 4,3 Thln. Chloroform; es löst sich auch leicht in starker Essigsäure, sowie in ätherischen und fetten Oelen. Die Lösungen sind neutral und polarisiren stark links: in weingeistiger Lösung ist $[\alpha] = -250^{\circ}$ bei 20°. Basen bewirken eine Verminderung der Rotation, Säuren nicht.

¹⁾ Eine grosse Reihe sogenannter Bitterstoffe, die weniger bekannt und meistens noch nicht rein dargestellt sind, vgl. L. Gmelin's Handbuch, Bd. VII, 3, S. 2169 u. fg.

²⁾ Kahler, Archiv. d. Pharm. Bd. 34, S. 318; Bd. 35, S. 216. Alms, Ebendas. Bd. 34, S. 319; Bd. 39, S. 190. Trommsdorff, Annal. d. Pharm. Bd. 11, S. 190. Heldt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 63, S. 10. Calloud, Ebendas. Bd. 72, S. 326. Berlandt, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 121, S. 56; Chem. Centralbl. 1865 S. 784.

Das Santonin schmilzt bei 170° , die Masse ist nach dem langsamen Erkalten krystallinisch, beim raschen Erstarren oft amorph gummiartig, wird aber durch Befeuchten mit Weingeist, Aether und anderen Flüssigkeiten, sowie durch Erwärmen auf 40° bis 50° wieder krystallinisch.

Das Santonin wird durch Auskochen des Wurmsamens mit Kalk und Wasser dargestellt; die abgeseigte Flüssigkeit wird nach dem Absetzen mit Salzsäure vermischt und das sich abscheidende unreine Santonin mit etwas Ammoniak abgewaschen, der Rückstand darauf in Alkohol gelöst, durch Thierkohle entfärbt und krystallisirt. Oder der Wurmsamen wird gepulvert mit Kalk gemengt und mit Alkohol ausgezogen; die Tincturen werden abgedampft, mit Essigsäure versetzt und damit gekocht; beim Abkühlen krystallisirt Wurmsamenbitter.

Santonin sublimirt, vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt, theilweise unzersetzt, rascher erhitzt verkohlt es. Es färbt sich am Licht leicht gelb, wobei die Krystalle meistens zerspringen; es bildet sich hierbei Photosantonin (s. unten). In Salpetersäure löst es sich ohne Zersetzung, erst beim längeren Erwärmen damit bilden sich verschiedene nicht näher untersuchte Producte, nach Heldt eine bittere in Wasser leicht lösliche Masse, später Bernsteinsäure; nach Phipson ein in Wasser unlösliches, in Weingeist lösliches Santonein. — Santonin reducirt Chromsäure und verpufft beim Erhitzen mit Bleihyperoxyd. Von Salzsäure und concentrirter Essigsäure wird es ohne Veränderung gelöst, beim längeren Erhitzen bilden sich harzartige Zersetzungsproducte. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in eine harzartige Masse verwandelt, welche in Alkohol gelöst wieder als reines Santonin krystallisirt¹⁾.

Chlor zersetzt trocknes Santonin unter Bildung von Salzsäure und braunem Harz. Bei Einwirkung auf gelöstes Santonin bilden sich verschiedene Substitutionsproducte.

Monochlorsantonin, $C_{30}H_{17}ClO_6$, bildet sich bei Einwirkung von verdünntem Chlorwasser auf in Wasser vertheiltes Santonin; beim Umkrystallisiren der Masse aus Alkohol krystallisirt zuerst Santonin, dann Monochlorsantonin, es färbt sich am Licht nicht so rasch wie Santonin.

Dichlorsantonin, $C_{30}H_{16}Cl_2O_6$, bildet sich bei Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Santonin, oder bei vorsichtigem Zusatz von chloresurem Kali zu einer Lösung von Santonin in Alkohol und Salzsäure. Es sind weisse glänzende geruch- und geschmacklose Krystallnadeln, die sich am Licht langsam färben und sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, in Aether oder Chloroform lösen; eine alkoholische Kalilösung färbt sie gelblichroth.

¹⁾ Nach Kosmann (Jahresber. 1860, S. 494) soll sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Harz, Santoniretin ($C_{26}H_{18}O_6$), bilden und Zucker, demnach das Santonin also ein Glucosid sein. Schmidt erhielt jedoch durchaus keine Reaction auf Zucker (Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 23, S. 26; Jahresber. 1865, S. 609).

Trichlorsantonin, $C_{30}H_{15}Cl_3O_6$, wird durch längere Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Santonin erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Trichlorsantonin bildet durchsichtige monoklinische Krystalle, die fast unlöslich in Wasser sind, sich in Alkohol (in 76 Thln. bei 15° , in 35,3 Thln. bei Siedhitze), Aether und Chloroform lösen und bei 203° schmelzen unter anfangender Zersetzung. Trichlorsantonin färbt sich nicht am Lichte.

Brom zersetzt trocknes Santonin sogleich; bei langsamer Einwirkung von Brom auf eine verdünnte alkoholische Santoninlösung entsteht Bromsantonin, welches beim langsamen Verdunsten in farb- und geruchlosen Krystallen erhalten wird, die sich in kochendem Weingeist und Aether lösen und sich am Sonnenlicht erst gelb, dann roth färben; auch bei 100° werden sie rothbraun.

Photosantonin, $C_{46}H_{34}O_{12}$ (?), bildet sich bei längerer Einwirkung des Lichtes auf festes oder gelöstes Santonin. Wird Santonin in alkoholischer Lösung längere Zeit dem Licht ausgesetzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser Photosantonin in allmählig krystallinisch erstarrenden Oeltröpfchen ab. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es farblose Blättchen, die bitter schmecken, sich wenig selbst in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, die Lösungen sind optisch inactiv. Das Photosantonin schmilzt schon bei 64° bis 65° , es siedet bei 305° . Langsam an der Luft auf 100° erhitzt wird es gelb und geht in eine amorphe gelbe in Alkohol leicht lösliche Substanz über, in concentrirter Salpetersäure wird es flüssig, beim Verdünnen der Säure krystallisirt es wieder.

Das Santonin verbindet sich mit den Basen, aber ohne Abscheidung von Wasser; es treibt die Kohlensäure der Alkalicarbonat aus, unter Bildung von Bicarbonat. Die Verbindungen mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser und wässrigem Weingeist löslich, bei der trocknen Destillation geben sie ein öliges allmählig erstarrendes Destillat, das sich in weingeistiger Kalilösung mit rother Farbe löst.

Santonin-Natron, $NaO \cdot C_{30}H_{18}O_6 + 8HO$, bildet sich beim Digeriren von alkoholischer Santoninlösung mit festem kohlen-sauren Natron; die anfangs rothe Flüssigkeit wird, nachdem sie farblos geworden ist, bei 30° verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und die Lösung langsam verdunstet. Das Salz bildet grosse wasserhelle tafelförmige Krystalle, sie schmecken alkalisch und lösen sich in Wasser und Alkohol; bei 100° verlieren sie 7 At. Wasser, bei stärkerem Erhitzen geht alles Wasser fort und die Krystalle werden carminroth; beim Zusammenbringen mit Wasser werden sie wieder farblos.

Santonin-Kali wird wie die Natronverbindung dargestellt, sie bildet eine amorphe Masse.

¹⁾ Sestini, *Bullet. de la soc. chim.* [2] Bd. 2, S. 21; Bd. 3, S. 271; Bd. 4, S. 202; Bd. 5, S. 202; *Jahresber.* 1864, S. 593; 1865, S. 609; 1866 S. 680; *Chem. Centralbl.* 1866, S. 844.

Santonin-Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6 + 2\text{HO}$, bildet sich durch Digestion von Barythydrat mit alkoholischer Santoninlösung, Abdampfen der Lösung zur Trockne und Auflösen des Rückstandes in Wasser, beim Verdampfen bleibt das Salz als trocknes weisses Pulver.

Santonin-Kalk, $\text{CaO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{HO}$, wird wie das Barytsalz dargestellt und bildet nach dem Trocknen seideglänzende krystallinische Massen.

Santonin-Bleioxyd, $\text{PbO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{HO}$. Beim Verdampfen einer Lösung von Santonin und Bleizucker in Branntwein bei Abschluss der Luft scheidet die Verbindung sich in warzenförmigen Krystallen ab.

Die Verbindungen anderer Metalloxyde mit Santonin lassen sich durch doppelte Zersetzung von Santonin-Kali darstellen, so die Verbindungen mit Baryt, Kalk, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber u. a. m.

Das Santonin wird als wurmtreibendes Mittel angewendet, nach dem Gebrauche stellt sich oft eine mehrere Stunden dauernde Farbenblindheit ein, wobei alle Gegenstände gelb erscheinen; in oft wiederholten oder grösseren Dosen bringt es Delirien hervor, oder wirkt selbst tödtlich.

Cantharidin.

Cantharidencamphor. Der blasenziehende Bestandtheil der Canthariden, von Robiquet entdeckt¹⁾. Zusammensetzung: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$. Isomer mit Pikrotoxin. Es findet sich in *Lytta vesicatoria*, *L. vittata*, *Mylabris Cichorii* und verschiedenen Arten von *Meloë*.

Das Cantharidin bildet farblose und geruchlose Prismen oder Blättchen, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, in Aether, Chloroform oder Terpentinöl und fetten Oelen lösen; 1 Thl. Cantharidin löst sich bei 18° in 3300 Thln. Alkohol, 1660 Thln. Schwefelkohlenstoff, in 910 Thln. Aether, 500 Thln. Benzol und 85 Thln. Chloroform. Es schmilzt bei 210° und sublimirt dann rasch in Nadeln; mit Wasser und Alkoholdämpfen ist es nicht flüchtig.

Zur Darstellung von Cantharidin werden die Canthariden mit Aether und Weingeist extrahirt, die Lösung wird zum Krystallisiren verdampft und die so erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Oder die Canthariden werden mit Chloroform oder Aether extrahirt, aus dem beim Verdampfen erhaltenen Auszug wird durch Schwefelkohlenstoff das Fett ausgezogen, worauf das zurückbleibende Cantharidin aus Alkohol umkrystallisirt wird. Bluhm empfiehlt die Canthariden, welche nach ihm Cantharidin theils in löslicher, theils in unlöslicher Verbindung enthalten, zuerst mit Wasser und gebrannter Magnesia (0,26

¹⁾ Robiquet, Annal. de chim. Bd. 76, S. 302. Regnault, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 29, S. 314. Lavini und Sobrero, Buchn. Repert. Bd. 100, S. 562. Procter, Pharm. Journ. and Transact. Bd. 12, S. 287. Mortreux, Jahresber. 1864, S. 646. Bluhm, Ebendas. 1865, S. 571.

bis 0,33 Thle.) einzutrocknen, dann mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen und mit Aether oder Chloroform auszuziehen.

Nach Bluhm enthalten die Canthariden 0,26 Proc.; *Mylabris quatuordecimpustulata* aber 0,49 Proc. Cantharidin; Mortreux fand in den Canthariden durchschnittlich 0,5 Proc. dieses Körpers.

Cantharidin wird durch Erhitzen zersetzt, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, in Salpetersäure und Essigsäurehydrat ohne Zersetzung, Wasser scheidet es unverändert aus diesen Lösungen ab. Es löst sich auch in wässrigen Alkalien und bildet mit den Basen unter Aufnahme der Elemente von Wasser Salze: $\text{MO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4 + \text{HO}$; beim Zersetzen dieser Verbindungen wird wieder unverändertes Cantharidin abgeschieden¹⁾.

Die Verbindungen sind zum Theil löslich in Wasser, sie sind unlöslich in Aether und Chloroform. Diese Eigenschaft kann zur Abscheidung von Cantharidin benutzt werden.

Die Verbindung von Cantharidin mit Kali $\text{KO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4 + \text{HO}$ wird durch Einwirkung von 0,573 Kalihydrat in Wasser gelöst auf 1 Thl. Cantharidin und Eindampfen erhalten; das Cantharidin-Kali bildet eine strahlig krystallinische Masse, die sich in 24 Thln. kaltem oder 11 bis 12 Thln. kochendem Wasser löst, weniger leicht in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether oder Chloroform ist. Natron, Lithion und Ammoniak geben mit Cantharidin ähnliche lösliche Verbindungen. Die Chloride von Barium, Strontium und Calcium fällen die Cantharidin-Alkalien. Die Magnesiumverbindung $\text{MgO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Erhitzen von Cantharidin mit Magnesia und Wasser dargestellt, krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich in 66 Thln. kaltem und 86 Thln. siedendem Wasser lösen; sie lösen sich wenig in Alkohol, und sind in Aether und Chloroform fast unlöslich.

Die Verbindungen von Cantharidin mit Zink und Cadmium sind wenig löslich; die Verbindungen von Kobalt, Nickel, Kupfer und Silber werden durch doppelte Zersetzung der Kaliverbindung erhalten.

Reines Cantharidin diffundirt nicht durch Pergamentpapier, leicht wenn es mit Kali, Natron oder Magnesia verbunden ist.

Das Cantharidin erzeugt selbst in äusserst kleiner Menge auf die Haut gebracht Blasen. Es ist für den Menschen und für eine Anzahl Thiere in hohem Grade giftig; es geht in das Blut und verschiedene Organe über, und findet sich dann auch im Harn. Es lässt sich durch Behandeln der organischen Massen mit Kalilauge oder Magnesia ausziehen; die Salzmasse wird dann mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und mit Aether oder Chloroform ausgezogen. Durch die Eigenschaft auf der Haut Blasen zu ziehen, soll sich noch $\frac{1}{7}$ Milligramm Cantharidin erkennen lassen.

¹⁾ Dragendorff, Buchner's Repert. 1866 S. 342; 1867 S. 330. 385. 527.

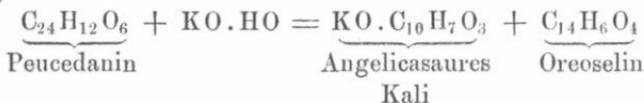
Peucedanin¹⁾.

Imperatorin. Von Schlatter aus der Wurzeln von *Peucedanum officinale*, von Wackenroder aus der Wurzel von *Imperatoria ostrutium* dargestellt. Zusammensetzung: $C_{24}H_{12}O_6$. Es krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, schmeckt brennend aromatisch, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in siedendem Weingeist, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt bei 75° und erstarrt beim ruhigen Stehen erst nach längerer Zeit wieder krystallinisch.

Das Peucedanin wird durch Ausziehen der genannten Wurzeln mittelst Alkohol oder Aether und Abdampfen dargestellt, durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wird es rein erhalten.

Peucedanin wird durch Erhitzen zersetzt; beim Erhitzen mit Salpetersäure giebt es Nitropeucedanin, $C_{24}H_{11}(NO_4)O_6$, ein farbloser krystallinischer Körper, welcher mit Ammoniakgas behandelt ein in glänzenden Säulen krystallisirendes Nitropeucedaninamid bildet: $C_{24}H_{10}(NO_4)(NH_2)O_4$.

Durch Kochen mit Kali wird das Peucedanin zersetzt in Oreoselin und Angelicasäure:



Athamantin.

Von Winckler und Schnedermann²⁾ aus den Wurzeln und Samen von *Athamanta Oreoselinum* dargestellt. Zusammensetzung: $C_{48}H_{30}O_{14}$.

Das Athamantin bildet farblose grosse Prismen oder Octaëder, es riecht beim Erwärmen seifenartig und schmeckt ranzig und kratzend; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, wie in Terpentinöl und fetten Oelen, und schmilzt bei 79° .

Um Athamantin darzustellen, wird der reife Samen oder die Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* mit Alkohol ausgezogen, der beim Abdampfen bleibende Rückstand mit Aether behandelt und die ätherische Lösung nach dem Entfärben durch Thierkohle mit viel Wasser gemischt; die nach längerer Zeit sich ausscheidende Krystallmasse wird in Alkohol bei etwa 60° gelöst, worauf sich bei längerem Stehen die Krystalle von Athamantin abscheiden.

¹⁾ Wackenroder, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 37, S. 341. Schlatter, Annal. d. Pharm. Bd. 5, S. 201. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16, S. 42; Bothe, Ebendas. Bd. 46, S. 371; Bd. 50, S. 381. Wagner, Ebendas. Bd. 61, S. 503.

²⁾ Schnedermann und Winckler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 315.

Das Athamantin wird durch trockne Destillation zersetzt unter Bildung von Valeriansäure. Beim Lösen in rauchender Salpetersäure bildet sich Trinitroathamantin, $C_{48}H_{27}(NO_4)_3 O_{14}$, welches auf Zusatz von Wasser als gelbes Pulver abgeschieden wird. Chlorwasserstoffgas wird von Athamantin absorbiert; es entsteht eine in kaltem Aether unlösliche krystallinische Verbindung, $C_{48}H_{30}O_{14} \cdot 2HCl$, welche beim Stehen, sowie beim Erwärmen sich in Valeriansäure, Oreoselon und Salzsäure zerlegt:



Athamantin

Valeriansäure Oreoselon

Dieselbe Zerlegung bewirkt Kali, nur geht das Oreoselon dadurch bei längerer Einwirkung in Oreoselin über. Barytwasser und Kalkmilch wirken wie Kali nur langsamer.

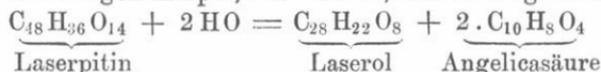
Das Oreoselon, $C_{28}H_{10}O_6$, bildet farblose, geschmack- und geruchlose blumenkohllartige Massen, es ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Weingeist und Aether; es schmilzt bei etwa 190° und ist dann nach dem Erkalten amorph, bei stärkerem Erhitzen wird es verkohlt. Oreoselon löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe; beim Kochen damit wird es zersetzt.

Beim Kochen mit Salzsäure geht es durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Oreoselin, $C_{28}H_{12}O_8$ oder $C_{14}H_6O_4$, über, welcher Körper sich auch direct aus Athamantin durch Kochen mit Salzsäure, sowie aus Peucedanin durch Kochen mit Kali erhalten lässt. Es ist ein in weissen glänzenden Nadeln krystallisirbarer Körper, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst; er ist auch in wässerigen Alkalien löslich und wird durch Säuren wieder gefällt; beim Erhitzen schmilzt er und wird bei gesteigerter Temperatur zersetzt.

Laserpitin.

Ein krystallisirbarer Bitterstoff ¹⁾ aus der Wurzel von *Laserpitium latifolium*. Zusammensetzung: $C_{48}H_{36}O_{14}$. Es bildet farblose, geruchlose Prismen, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und fetten Oelen sind. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter. Das Laserpitin wird durch Ausziehen der Wurzel mit 80procentigem Weingeist bei 60° erhalten; nach dem Abdampfen des Alkohols trennt sich die Masse in eine schwerere wässerige und eine leichtere harzige Lösung; aus letzterer scheidet sich beim längeren Stehen krystallinisch das Laserpitin ab, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das Laserpitin schmilzt bei 114° , bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich unzersetzt. Es wird durch Erhitzen mit Kalihydrat zerlegt in einen alkoholartigen Körper, das Laserol, und in Angelicasäure:



Laserpitin

Laserol

Angelicasäure

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 135, S. 236.

Aloin)¹.

Als krystallisirbarer Bestandtheil der Barbadoes-Aloë von T. und H. Smith entdeckt, von Stenhouse untersucht; nach Rochleder's Angabe gehört es zu den Glucosiden und seine Zusammensetzung = $C_{34}H_{18}O_{14} + HO$.

Das Aloin bildet schwefelgelbe krystallinische Körner von anfangs süßlichem, dann intensiv bitterem Geschmack, es löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser; in Weingeist, Aether und Essigäther ist es leicht löslich; bei 100° verliert es 1 At. Krystallwasser.

Um Aloin darzustellen, wird mit Sand zerriebene Barbadoes-Aloë mit kaltem Wasser ausgezogen und das Filtrat im Vacuum zum Syrup eingedampft, den man bei Abschluss der Luft einen Tag stehen lässt; die hierbei sich abscheidenden Krystallkörner werden zwischen Papier abgepresst und aus warmem Wasser von höchstens 65° umkrystallisirt.

Aus *Aloë succotrina* wird Aloin erhalten durch Eintragen derselben in kochendes Wasser, Ansäuern des Filtrats mit etwas Salzsäure und Verdunsten der vom Harz getrennten Lösung zum Syrup, aus welchem sich bei längerem Stehen Aloin abscheidet. Oder man löst 1 Thl. Aloë in etwa 2 Thln. Wasser; nach Abscheiden des Harzes lässt man die klare Lösung verdunsten; das abgeschiedene körnige Aloin wird durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol gereinigt.

Das Aloin zersetzt sich beim längeren Erhitzen über 100°, rascher bei 150°, wobei es schmilzt und nach dem Erkalten ein sprödes Harz bildet. Auch durch längeres Kochen mit Wasser, Weingeist oder Aether wird das Aloin zersetzt und unkrystallisirbar. Chlorgas zersetzt es in wässriger Lösung, ein amorphes Substitutionsproduct bildend; wässriges Brom bildet ein in gelben glänzenden Nadeln krystallisirendes Bromaloin, $C_{34}H_{15}Br_3O_{14}$. Salpetersäure färbt es gelb und bildet beim Erhitzen Chrysamminsäure (s. unten). Durch Kochen mit verdünnter Säure bildet sich Zucker und ein Körper $C_{22}H_{10}O_6$, den Rochleder für identisch mit Rottlerin (s. S. 225) hält. Die Lösung von Aloin in reinen oder kohlen sauren Alkalien ist gelb, sie oxydirt sich an der Luft leicht und färbt sich dabei braun, beim Kochen an der Luft bildet sich ein braunes Harz. Die concentrirte wässrige Lösung von Aloin wird durch Bleiessig gefällt, nicht durch Bleizucker, durch Quecksilber- oder Silbersalz.

¹) Smith, Chem. Gazette 1851, S. 107; Jahresber. 1850, S. 545. Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 77, S. 208; Jahresber. 1850, S. 545. Groves, Pharm. Journ. Transact. Bd. 16, S. 128; Jahresber. 1856, S. 680. Rochleder, Wiener Akad. Ber. Bd. 47 [2] S. 119; Jahresber. 1863, S. 598. Orłowski, Jahresber. 1866, S. 625. Zeitschrift für analyt. Chem. Bd. 5, S. 309.

Chrysamminsäure.

Aloëtinsäure. Eine Nitrosäure, Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloin und auf Chrysophansäure ¹⁾. Zusammensetzung: $C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$.

Die Chrysamminsäure bildet ein glänzendes goldgelbes Pulver von bitterm Geschmack; sie löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser; die Lösung ist nach der Concentration gelbroth oder purpurroth, sie löst sich leichter in Weingeist (in 70 bis 80 Thln. kaltem Alkohol) und in Aether, so wie in verdünnten Säuren und Salzlösungen.

Zur Darstellung von Chrysamminsäure wird 1 Thl. Aloë mit 8 Thln. Salpetersäure von 1,37 specifischem Gewicht vorsichtig erwärmt; nach Beendigung der ersten heftigen Reaction wird $\frac{2}{3}$ der Säure abdestillirt und der Rückstand wieder mit 3 bis 4 Thln. Säure versetzt, längere Zeit nahe zum Sieden erhitzt; durch Fällen mit Wasser, Abwaschen des Niederschlags mit Wasser (welches Aloëtinsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure entfernt), Verwandlung in Kalisalz durch Neutralisiren mit Kalicarbonat, Abwaschen des Kalisalzes und Zersetzung desselben durch überschüssige Salpetersäure wird die reine Chrysamminsäure erhalten, welche dann grün-gelb erscheint, während Beimengungen von Aloëtinsäure und anderen Producten ihr eine mehr rothgelbe Farbe ertheilen.

Zur Reinigung kann die rohe Chrysamminsäure auch mit überschüssiger Kreide behandelt, und das beim Erkalten sich abscheidende Kalksalz aus schwachem Weingeist umkrystallisirt werden; durch Zersetzung des Salzes mit heisser Salpetersäure wird reine Chrysamminsäure erhalten.

Die Chrysamminsäure schmilzt beim langsamen Erhitzen und zersetzt sich dann; beim raschen Erhitzen verpufft sie lebhaft. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie beim Erhitzen in Pikrinsäure, bei der Destillation mit Chlorkalk und Wasser sowie bei bei Behandlung mit chlor-saurem Kali und Salzsäure entsteht Chlorpikrin. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst in der Hitze ein, es entsteht ein in Wasser unlöslicher violetter Körper, Chryjodin, $C_{56}H_8N_3O_{28}$.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich nach Zusatz von Wasser reine Chrysamminsäure als grünes Pulver ab; Robiquet hielt es für ein Zersetzungsproduct und nannte es Chrysammid.

Schwefelammonium reducirt die Chrysamminsäure und bildet blaues

¹⁾ Chevreul, *Annal. de chim.* Bd. 73, S. 46. Schunck, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 39, S. 1; Bd. 65, S. 236. Mulder, *Ebendas.* Bd. 68, S. 339; Bd. 72, S. 289; *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 42, S. 250; Bd. 48, S. 1. Robiquet, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 60, S. 295; *Pharm. Centralbl.* 1846, S. 868. Boutin, *Arch. d. Pharm.* Bd. 23, S. 294. *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 73, S. 446; *Chem. Centralbl.* 1863, S. 123. Stenhouse u. Müller, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 142, S. 86; *Chem. Centralblatt* 1867, S. 251.

Chrysendin-Ammoniak, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_{28}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_{12}$; Kali scheidet daraus Chrysendin ab, $\text{C}_{28}\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{13}$.

Wässriges Schwefelkalium bewirkt beim Sieden Reduction zu einer blauen Lösung von Hydrochrysammid, vielleicht $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$, ein neutraler Körper, der in Nadeln krystallisirt, die einen kupferrothen Metallglanz haben, und sich nicht in Wasser, wenig in siedendem Alkohol lösen; auf Platinblech erhitzt verbrennt er ohne Detonation; vorsichtig erhitzt, verflüchtigt sich ein kleiner Theil in violetten Dämpfen. Hydrochrysammid bildet sich aus Chrysamminsäure auch bei Einwirkung von Zink und Säure, so wie von Jodwasserstoff oder Natriumamalgam.

Durch Erwärmen mit wässrigem Cyankalium wird Chrysamminsäure zu Chrysoyaminsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_{12}$ (s. S. 239).

Schweflige Säure färbt die Lösung der Chrysamminsäure in Ammoniak zuerst blau, dann braun. Zinnchlorür färbt die Lösung der Säure violett, beim Erwärmen blau; bei Anwendung von überschüssigem Zinn Salz entsteht ein dunkelviolettes Pulver von hydroaloëtinsäurem Zinnoxyd; ihre Zusammensetzung soll $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{11}$ sein; beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich wieder Chrysamminsäure.

Durch Kochen mit Kalilauge wird die Chrysamminsäurelösung braun; auf Zusatz von Säuren fällt Chrysatinsäure: $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_{10}$ nach Schunck, $\text{C}_{24}\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_{15}$ nach Mulder. Diese Säure ist etwas in Wasser löslich, durch Zusatz von Mineralsäuren wird sie aus der Lösung abgeschieden; sie bildet mit den reinen und erdigen Alkalien in Wasser lösliche Salze, welche durch Silber- und Bleisalze gefällt werden.

Trocknes oder wässriges Ammoniak verbindet sich mit Chrysamminsäure unter Abscheidung von Wasser und Bildung von Chrysammid, $\text{C}_{14}\text{H}(\text{NO}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{N}$; das Amid krystallisirt aus der dunkelrothen Lösung in röthlichbraunen, in reflectirtem Licht metallisch schimmernden Nadeln.

Salzsäure und Salpetersäure zerlegen das Amid unter Abscheidung von Chrysamminsäure; verdünnte Säuren verwandeln es beim Kochen in Chrysamminaminsäure oder Chrysammidinsäure: $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_{12}$ oder $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}(\text{NO}_4)_2(\text{NH}_2)\text{O}_3$. Diese Säure bildet nach dem Trocknen dunkelgelbgrüne Nadeln, die sich mit dunkelrother Farbe in Wasser lösen; beim Kochen der Lösung mit Alkalien bildet sich Chrysamminsäure und Ammoniak; beim Kochen mit verdünnten Säuren soll ein Körper, $\text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11}$, entstehen, den Robiquet Chrysammid oder Chrysammid nennt.

Der chrysammidinsäure Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_{11}$, ist ein rother krystallinischer Niederschlag.

Die Chrysamminsäure verbindet sich mit den Basen und zersetzt die kohlen-säuren und essigsäuren Salze, zuweilen selbst Chloride und Sulfate; die Salze haben die Zusammensetzung $\text{MO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}(\text{NO}_4)_2\text{O}_3$; sie sind gefärbt und meistens schwerlöslich in Wasser, die meisten krystallisiren in Nadeln oder Schüppchen, welche goldgrünen Metallglanz zeigen; sie verlieren ihr Krystallwasser bei 120° bis 150° ; beim raschen Erhitzen

verpuffen sie oft. Die optischen Eigenschaften dieser Salze sind von Brewster und Haidinger untersucht.

Chrysamminsäures Kali: $\text{KO} \cdot \text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11} + 3\text{HO}$. Durch Zusammenreiben der Säure mit kohlen-saurem Kali und Lösen in heissem Wasser, oder durch Kochen der Säure mit essigsäurem Kali dargestellt. Das Salz bildet goldgrüne Blättchen, oder wenn durch rasches Erkalten abgeschieden ein carminrothes unter dem Mikroskop krystallinisches Pulver; es löst sich in 1250 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser mit rother Farbe; bei 120^0 getrocknet, ist das Salz wasserfrei, stärker erhitzt verpufft es. Das Salz haftet auf einer Glasschicht durch Druck leicht an und zeigt dann, so wie in den Krystallen bei durchfallendem und bei auffallendem Licht, einen merkwürdigen Dichroismus; bei durchfallendem Licht erscheint die Farbe, in der Richtung des Strichs polarisirt, fleischroth bis blutroth, senkrecht auf den Strich carminroth bis carmoisinroth; bei auffallendem Licht, in der Richtung des Strichs polarisirt, zeigt es sich stahlgrau ins Violett oder bei grösserem Einfallswinkel violett bis dunkelindigoblau; senkrecht auf den Strich erscheint die Farbe messinggelb, bei grösserem Einfallswinkel metallisch grün bis stahlblau.

Chrysamminsäures Natron, $\text{NaO} \cdot \text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11} + 3\text{HO}$, wird wie das Kalisalz dargestellt, es ist diesem ganz ähnlich und auch ebenso schwerlöslich.

Chrysamminsäurer Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11} + 5\text{HO}$, wird durch Zersetzung von gelöstem Chlorbarium mit dem in heissem Wasser gelösten Kalisalz dargestellt. Es ist ein purpurrothes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, in Wasser unlösliches Pulver.

Chrysamminsäurer Kalk, $\text{CaO} \cdot \text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11} + 6\text{HO}$, wird wie das Barytsalz dargestellt und ist ein dunkelrothes Pulver, wenig löslich in Wasser, leichter in siedendem Alkohol; es krystallisirt aus dieser Lösung in rothen Nadeln.

Chrysamminsäure Magnesia, $\text{MgO} \cdot \text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11} + 6\text{HO}$, ist ein hellrothes in Wasser lösliches Salz.

Das Manganoxydulsalz, $\text{MnO} \cdot \text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11} + 5\text{HO}$, bildet goldglänzende in durchfallendem Licht schön rothe Schuppen, es ist in Wasser und schwachem Weingeist löslich. Das Eisenoxydulsalz ist ein dunkelviolettes lösliches Salz. Das Zinksalz ist purpurroth, krystallinisch und schwer löslich.

Chrysamminsäures Bleioxyd, $\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11} + 5\text{HO}$, aus der freien Säure und Bleizucker dargestellt, ist ein ziegelrothes unlösliches Salz. Bei Zersetzung von Bleizucker durch zugesetztes chrysamminsäures Kali bildet sich ein dunkelrother Niederschlag von einem basischen Salze: $\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11} + \text{PbO} \cdot \text{HO}$

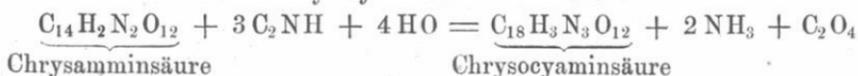
Chrysamminsäures Kupferoxyd, $\text{CuO} \cdot \text{C}_{14}\text{HN}_2\text{O}_{11} + 4\text{HO}$, wird durch Zersetzung von Kupfervitriol mittelst des Kalisalzes als dunkelrothes Pulver erhalten; aus heissem Wasser krystallisirt es in dunkelpurpurrothen goldglänzenden Nadeln.

Chrysamminsäures Silberoxyd bildet dunkelviolette, in Wasser wenig lösliche Krystallnadeln.

Chrysamminsäures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_{14}HN_2O_{11}$, bildet sich beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl; es bildet blassrothe oder gelbe Krystalle, die sich nur wenig in Aether lösen.

Die Chrysamminsäure färbt Seide und Wolle schön und dauerhaft, je nach der Beize corinthviolett oder blau.

Chrysoyaminsäure¹⁾. Das Product der Einwirkung von Cyankalium auf Chrysamminsäure ist $C_{18}H_3N_3O_{12} + 3HO$. Es wird erhalten, wenn man Chrysamminsäure mit 2 Thln. Cyankalium und 12 bis 15 Thln. Wasser erwärmt; hierbei entwickelt sich Ammoniak und nach einigen Stunden scheidet sich chrysoyaminsäures Kali aus:



Das Kalisalz wird durch Auflösen in heissem Wasser und Ausfällen mit kohlen-saurem Kali, endlich durch Umkrystallisiren gereinigt; durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure wird die reine Chrysoyaminsäure daraus abgeschieden; sie zeigt trocken Metallglanz, ist unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol; bei 120° verliert sie 3 At. Wasser, beim Erhitzen verpufft sie. Chrysoyaminsäure ist eine einbasische Säure, die Salze sind $MO \cdot C_{18}H_2N_3O_{11}$; die Salze der Alkalien sind krystallisirbar und in Wasser löslich; die meisten Metallsalze sind unlöslich in Wasser und werden durch doppelte Zersetzung als dunkelrothe krystallinische Niederschläge erhalten. Die Salze verpuffen beim Erhitzen lebhaft wie Schiesspulver.

Das Kalisalz, $KO \cdot C_{18}H_2N_3O_{11} + 3HO$, ist ein dunkles, nach dem Trocknen rothbraunes, krystallinisches Pulver, zerrieben metallglänzend, es löst sich in Wasser mit intensiv dunkelvioletter Farbe; es verliert bei 120° alles Wasser.

Das Ammoniumsalz, $NH_4O \cdot C_{18}H_2N_3O_{11}$, durch Zersetzung des Kalisalzes mit Salmiak erhalten, bildet dunkelgrüne Nadeln, schwieriger löslich und leichter krystallisirbar als das Kalisalz.

Chrysoyaminsaurer Baryt, $BaO \cdot C_{18}H_2N_3O_{11}$, durch Fällen des Ammoniaksalzes erhalten, ist ein rothbraunes, beim Reiben metallischglänzendes Pulver, welches sich ein wenig in reinem, nicht in salzhaltendem Wasser löst.

Das Kalksalz, $CaO \cdot C_{18}H_2N_3O_{11}$, wird wie das Barytsalz dargestellt und verhält sich wie dieses.

Das Bleisalz wird durch Fällen als voluminöser rother, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

Chrysoyaminsäures Silberoxyd, $AgO \cdot C_{18}H_2N_3O_{11}$, wird durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz erhalten, als rothbrauner, nach dem Trocknen dunkelroth messingglänzender Niederschlag erhalten.

¹⁾ Finckh, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 134, S. 229.

Pikrotoxin.

Cocculin. Von Boullay¹⁾ zuerst in den Samen von *Menispermum Cocculus*, den Kockelskörnern, entdeckt. — Zusammensetzung nach Oppermann $C_{20}H_{12}O_8$ und danach isomer mit Cantharidin; nach Pellétier und Couërbe und nach Barth $C_{24}H_{14}O_{10}$.

Pikrotoxin krystallisirt in weissen glänzenden geruchlosen Nadeln von intensiv bitterem Geschmack; es löst sich in etwa 160 Thln. kaltem, leichter in siedendem Wasser; ist wenig löslich in kaltem Aether, leicht in siedendem Weingeist, es löst sich auch in heissen fetten Oelen, sein Rotationsvermögen $[\alpha] = 28,1$.

Um das Pikrotoxin darzustellen, werden die gepulverten Kockelskörner mit Wasser oder Weingeist ausgezogen, die Lösung wird verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit Bleizucker versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, nach dem Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt Pikrotoxin, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten wird.

Das Pikrotoxin ist nicht flüchtig; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Wasser aufgenommen, das hierbei entstehende Product verbindet sich mit Baryt zu einer amorphen, in Wasser und Alkohol löslichen Verbindung, die nach der Zeit des Kochens $BaO.C_{24}H_{19}O_{15}$ oder $BaO.C_{24}H_{17}O_{13}$ ist.

Brom zersetzt das Pikrotoxin und bildet unter Abscheidung von Bromwasserstoff Dibrompikrotoxin, $C_{24}H_{12}Br_2O_{10}$, eine weisse aus Alkohol schwierig krystallisirende Verbindung.

Mit Jodwasserstoff und Phosphor wird Pikrotoxin zersetzt.

Salpeterschwefelsäure bildet Nitropikrotoxin, $C_{24}H_{13}(NO_4)O_{10}$, eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Masse, welche sich schon beim Sieden der Lösung zersetzt. Beim fortgesetzten Kochen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. Chromsaures Kali und Schwefelsäure färbt Pikrotoxin braun; mit salpetersaurem Kali und Schwefelsäure gemengt wird es auf Zusatz von starker Kalilauge rothgelb, doch schwindet die Farbe nach einiger Zeit.

Pikrotoxin reducirt die alkalische Kupferlösung. Mit Aetzkalk erhitzt wird es zersetzt.

Es löst sich in wässerigen Alkalien in reichlicher Menge; Säuren scheiden es wieder unverändert ab. Beim Kochen mit Wasser und Bleioxyd löst es dieses in reichlicher Menge, die Verbindung ist nicht krystallisirbar.

¹⁾ Boullay, Annal. de chim. Bd. 80, S. 209. Merck, Neues Trommsd. Journ. Bd. 20, 1, S. 134. Pellétier und Couërbe, Annal. d. Pharm. Bd. 10, S. 183. Oppermann, Magazin d. Pharm. Bd. 35, S. 237. Barth, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 91, S. 155.

Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und erregt in geringer Menge Schwindel. Die Kockelskörner sollen mitunter benutzt werden, um das Bier berauschend zu machen; um es in diesem Fall nachzuweisen, muss das Pikrotoxin in Substanz daraus abgeschieden werden; durch Ansäuern des Biers mit Wasser, Schütteln mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung wird Pikrotoxin erhalten, und durch seine Krystallform, den Geschmack, sowie durch die Unlöslichkeit in Säuren und Löslichkeit in Alkalien und durch seine Wirkung auf alkalische Kupferlösung erkannt¹⁾.

Columbin²⁾.

Columbobitter. Der Bitterstoff der Columbowurzel (von *Menispermum palmatum*), von Wittstock entdeckt; findet sich in den Zellen der Wurzel in Krystallen. Zusammensetzung: $C_{42}H_{22}O_{14}$. Das Columbin bildet farb- und geruchlose Krystallnadeln, die sehr bitter schmecken, in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist und Aether schwer löslich sind; sie lösen sich in 30 bis 40 Thln. kochendem Weingeist; in ähnlichem Verhältniss in Essigsäure von 1,040 specif. Gewicht.

Zur Darstellung von Columbin wird das weingeistige Extract der Wurzel nach dem Abdampfen mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung wiederholt mit Aether geschüttelt; das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende unreine Columbin wird mit kaltem Aether abgewaschen und dann aus Aether oder Weingeist umkrystallisirt.

Columbin schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei hoher Temperatur; Schwefelsäure färbt es roth, es löst sich in wässrigen Alkalien ohne sich damit zu verbinden; durch concentrirte Kalilösung wird es in humusartige Körper verwandelt.

Das Columbin scheint auf den thierischen Organismus sehr heftig einzuwirken.

Antiarin.

Der wirksame Bestandtheil des Pfeilgiftes der Javanesen aus dem Saft des Upasbaumes (*Upas antiar*). Zusammensetzung: $C_{28}H_{20}O_{10} + 4HO$. Das Antiarin bildet farb- und geruchlose Krystallblättchen, welche sich in 250 Thln. Wasser von 22° und in 27 Thln. kochendem Wasser, sowie in 70 Thln. Alkohol und 2800 Thln. Aether von 22° lösen; die Krystalle verlieren beim Erhitzen das Krystallwasser, das trockne Antiarin schmilzt dann bei 22°.

Die durch Auskochen des Pfeilgiftes mit Alkohol erhaltene Lösung setzt beim Erkalten verschiedene fremde Stoffe ab, wird das Filtrat ver-

¹⁾ Vergl. Langley, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 90, S. 333; Jahresber. 1862, S. 628. Schmidt, Ebendas. S. 629; Journ. für prakt. Chem. Bd. 87, S. 344.

²⁾ Wittstock, Berzelius' Jahresber. Bd. 11, S. 288. Buchner, Buchner's Repert. Bd. 37, S. 418. Lebourdais, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 251. Boedecker, Ebend. Bd. 69, S. 47.

dampft und das Extract mit Wasser ausgekocht, so krystallisirt Antiarin (nach Mulder 3,5 Proc. des trocknen Saftes).

Das Antiarin wird durch trockne Destillation zersetzt; es löst sich in wässerigen Säuren und Alkalien leichter als in Wasser. Nach einer neuen Untersuchung von de Vry und Ludwig ist Antiarin ein Glucosid, das beim Kochen mit Säure in Zucker und ein gelbes Harz zerfällt¹⁾.

In das Blut gebracht wirkt Antiarin schon in kleinen Dosen tödtlich; seine giftige Wirkung soll durch Zusatz von etwas Zucker, welches die Löslichkeit vermehrt, erhöht werden²⁾.

Antiarharz scheidet sich beim Erkalten des heissen weingeistigen Auszuges von Upasgift aus als weisses geruchloses amorphes Harz; es ist nicht giftig, löst sich in 44 Thln. kochendem Weingeist und in 1,5 Thln. Aether, in Wasser ist es unlöslich, bei 60° schmilzt es.

De Vry und Ludwig erhielten aus dem Milchsafte durch Ausziehen mit Steinöl ein krystallisirtes weisses seidenglänzendes Harz³⁾.

Quassiin.

Quassiabitter. Der Bitterstoff des Holzes von *Quassia amara* und *Q. excelsior*⁴⁾. Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_6$. Das Quassiin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der mit Wasser versetzten Lösung in Aether und Weingeist in weissen glänzenden Prismen, die geruchlos und luftbeständig und von äusserst bitterem Geschmack sind, sie lösen sich in Wasser ziemlich schwierig, wenig in Aether, leicht besonders in heissem Alkohol.

Dem wässerigen Quassienextract entzieht absoluter Alkohol Quassiin neben Harz und Farbstoff, durch Mischen mit überschüssigem Aether werden die fremden Stoffe meist abgeschieden; durch Verdampfen der filtrirten Lösung, wiederholtes Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und Aether und Verdampfen der klaren Lösung wird reines Quassiin erhalten. Das Quassiin ist schmelzbar und bildet nach dem Erkalten eine spröde durchsichtige Masse, beim stärkeren Erhitzen wird es zersetzt, beim Kochen mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure.

Physalin.

Der Bitterstoff von *Physalis Alkekengi*⁵⁾. Zusammensetzung: $C_{28}H_{16}O_{10}$. Ein weisses oder gelbliches trocknes Pulver von bitterem

¹⁾ Chem. Centralblatt 1868, S. 144. — ²⁾ Pellétier et Caventou, *Annal. de chim. et de phys.* [2] Bd. 26, S. 57. Mulder, *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 15, S. 422.

³⁾ Chem. Centralbl. 1868 S. 144. — ⁴⁾ Winckler, *Buchn. Repert.* Bd. 54, S. 85; Bd. 65, S. 74. Wiggers, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 21, S. 40. —

⁵⁾ Dessaignes u. Chautard, *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 55, S. 323.

Geschmack, welches sich wenig in Wasser und Aether, leicht in Weingeist und in Chloroform löst.

Das Physalin wird den Blättern von *Physalis Alkekengi* durch Wasser entzogen, beim Schütteln des wässerigen Auszuges mit Chloroform und Verdampfen desselben bleibt es zurück.

Es wird bei 180° bis 190° weich, bei hoher Temperatur verkohlt es; es löst sich wenig in wässerigen Säuren, leicht in Ammoniak; beim Abdampfen der Lösung bleibt es unverändert zurück.

Absynthiin¹⁾.

Wermuthbitter. Der Bitterstoff des Wermuthkrauts ist von Mein, von Luck und von Kromayer untersucht; die von ihnen erhaltenen Resultate stimmen so wenig, dass Luck die Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_{12}$ giebt, Kromayer $C_{40}H_{29}O_9$. Ersterer erhielt es als gelbe Harztropfen, die nach längerer Zeit krystallinisch werden; nach Kromayer scheidet es sich beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in Oeltropfen ab, die zu harten undeutlich krystallinischen Massen erstarrten. Es löst sich in heissem Wasser nur wenig, schmilzt aber darin, es löst sich leicht in Weingeist und Aether.

Das Wermuthbitter lässt sich aus dem ausgepressten Saft oder dem Decoct der frischen Pflanze, sowie aus der wässerigen Abkochung oder der weingeistigen Tinctur des getrockneten Krauts darstellen; es lässt sich durch Thierkohle abscheiden, oder durch Galläpfelaufguss fällen. Oder man fällt die fremden Bestandtheile mittelst Bleizucker und scheidet aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoffgas. Das Absynthiin wird beim Erhitzen zersetzt, es löst sich in Kalilauge wie in wässerigem Ammoniak; Gerbsäure fällt es aus der Lösung in schwachem Weingeist, der amorphe Niederschlag soll $3C_{40}H_2O_{28} \cdot C_{54}H_{22}O_{34} + 11HO$ sein.

Elaterin.

Elatin. Momordicin²⁾. Bitterstoff aus Elaterium, dem Extract aus dem Saft der frischen Früchte von Eselskürbis (*Momordica Elaterium*). Nach Zwenger, $C_{40}H_{28}O_{10}$. Das Elaterin krystallisirt in farblosen glänzenden Tafeln oder Nadeln, es ist geruchlos, hat einen bitteren styptischen Geschmack, ist nicht löslich in Wasser, es löst sich in 5 Thln. kaltem oder 2 Thln. siedendem Alkohol oder in 118 Thln. Aether, es ist auch in flüchtigen und fetten Oelen löslich. Das Elaterin wird aus dem Elaterium durch Ausziehen des in Wasser unlöslichen Theils mit kochendem Alkohol, Ein-

¹⁾ Mein, *Annal. d. Pharm.* Bd. 8, S. 61. Luck, *Ebendas.* Bd. 54, S. 112; Bd. 78, S. 87; Kromayer, *Archiv d. Pharm.* [2] Bd. 108, S. 129; *Jahresber.* 1861, S. 745. — ²⁾ Morries, *Buchn. Repert.* Bd. 39, S. 134. Marquart, *Ebendas.* Bd. 46, S. 8. Golding-Bird, *Ebendas.* Bd. 73, S. 222. Zwenger, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 43, S. 359.

dampfen des Filtrats auf die Hälfte, Fällen mit Wasser, Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren erhalten.

Das Elaterin schmilzt bei 200^o, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich in stechend riechenden Dämpfen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe, rauchende Salpetersäure soll es ohne Zersetzung lösen. Es löst sich nicht in wässerigen Säuren oder Alkalien.

Elaterin bildet den wirksamen Bestandtheil des Elateriums, es bewirkt in Gaben von $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{12}$ Gran heftiges Brechen und Purgiren, Gaben von $\frac{1}{4}$ Gran tödteten Hunde in ein bis zwei Tagen.

Erythrocentaurin.

Eine krystallisirbare Substanz aus *Erythraea Centaurium*¹⁾. Zusammensetzung: $C_{54}H_{24}O_{16}$. Das Erythrocentaurin bildet grosse, geschmack- und geruchlose Krystalle; es löst sich in 35 Thln. kochendem oder 1630 Thln. kaltem Wasser; bei 15^o löst es sich in 48 Thln. Alkohol, 245 Thln. Aether oder 13 $\frac{1}{2}$ Thln. Chloroform, es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Es schmilzt bei 136^o und erstarrt krystallinisch. Das Erythrocentaurin wird durch Ausziehen des wässerigen Extracts mit Weingeist und Lösen des beim Verdampfen bleibenden Rückstandes in Aether erhalten; beim Verdunsten bilden sich Krystalle, die durch Behandeln mit Aether und Thierkohle entfärbt werden. Die farblosen Krystalle färben sich am Licht roth, beim Erhitzen auf 130^o werden sie wieder farblos. Das Erythrocentaurin löst sich ohne Zersetzung in Vitriolöl oder Salzsäure; auch Salpetersäure und Chromsäure wirken nicht zersetzend.

Olivil.

Ein Bestandtheil des Olivenbaumgummi, von Pellétier²⁾ entdeckt. Zusammensetzung: $C_{28}H_{18}O_{10} + 2HO$.

Das Olivil krystallisirt aus Wasser in wasserhaltenden Krystallen die bei 100^o alles Wasser verlieren; aus absolutem Weingeist krystallisirt sogleich wasserfreies Olivil, $C_{28}H_{18}O_{10}$; es ist farb- und geruchlos, schmeckt bitterlich süß; es löst sich in 32 Thln. kochendem Wasser, leichter in Holzgeist, Alkohol und in concentrirter Essigsäure, weniger leicht in Aether. Das trockne Olivil schmilzt bei 120^o, mit wenig Wasser erhitzt schmilzt es bei 70^o.

Das Olivil wird aus dem Olivenbaumgummi, nachdem dieses zuerst mit Aether ausgewaschen ist, mit heissem Alkohol ausgezogen, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der mit kaltem Alkohol abgewaschen und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Olivil wird bei der trocknen Destillation zersetzt; es wird durch

¹⁾ Mehu, Journ. de pharm. [4] Bd. 3, S. 265; Jahresber. 1866, S. 677.

²⁾ Pellétier, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 3, S. 105; Bd. 51, S. 196. Sobrero, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 67.

Salpetersäure, Chromsäure und Bleihyperoxyd oxydirt; es reducirt Gold- und Silbersalze, durch concentrirte Schwefelsäure wird es in ein rothes Pulver, Olivirutin, verwandelt, dessen Zusammensetzung nahe der Formel $C_{28}H_{16}O_8$ entspricht, das sich in Weingeist, aber nicht in Wasser löst.

Das Olivil löst sich in verdünnter Säure ohne Zersetzung; es löst sich leicht in wässrigen Alkalien, durch Bleizucker und Bleiessig werden aus der wässrigen Lösung von Olivil Verbindungen gefällt, welche auf $C_{28}H_{18}O_{10}$ 2 oder 3 At. PbO enthalten.

Lactucin.

Der Bitterstoff des Lactucariums¹⁾, des eingetrockneten Milchsaftees verschiedener Lactucaarten, besonders von *L. virosa*, *L. elongata* und *L. sativa*. Zusammensetzung: $C_{22}H_{14}O_8$. Lactucin krystallisirt in weissen glänzenden Schüppchen, die stark bitter schmecken, sich in heissem Wasser ziemlich leicht, reichlicher in Weingeist, nicht in Aether lösen.

Zur Darstellung von Lactucin wird Lactucarium mit Weingeist und etwas Essig oder mit Wasser digerirt, die Lösung wird mit Bleizucker versetzt und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt unreines Lactucin, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Lactucin wird durch Erhitzen zersetzt, Säuren zerlegen es erst bei höherer Temperatur, es reducirt die alkalische Kupferlösung und salpetersaures Silber bei Zusatz von Natronlauge; es scheint jedoch kein Glucosid zu sein. Wässrige Alkalien färben sich damit beim Erhitzen.

Lactucopikrin²⁾ nennt Kromeyer eine in Lactucarium enthaltene bittere braune amorphe Masse, die in Aether unlöslich, in Wasser und Weingeist leicht löslich ist und sich dadurch von Lactucin trennen läst.

Lactucasäure nennt Ludwig²⁾ einen Bestandtheil des Lactucarium, eine amorphe Masse von bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sie reducirt die alkalische Kupferlösung und die ammoniakalische Silberlösung.

Lactucerin³⁾ (Lactucon von Lenoir). Zusammensetzung: $C_{40}H_{32}O_8$ (?) scheidet sich beim Auskochen von Lactucarium mit Weingeist beim Erkalten des Filtrats ab. Sie bildet farblose geschmack- und geruchlose feine Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen löslich sind, über 150° schmelzen, beim stärkeren Erhitzen sich zersetzen.

¹⁾ Walz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32, S. 85. Aubergier, Ebendas. Bd. 44, S. 299. Ludwig u. Kromeyer, Archiv d. Pharm. Bd. 50, S. 1 u. S. 129; Bd. 105, S. 3; Bd. 111, S. 1; Chem. Centralbl. 1863, S. 30. — ²⁾ S. Liter. bei Lactucin. — ³⁾ Lenoir, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 83.

Hopfenbitter.

Payer¹⁾ nannte den Bitterstoff des Hopfens Lupulit, Lermer²⁾ stellte ihn zuerst rein dar und bezeichnet ihn als Hopfenbittersäure. Dieser Körper krystallisirt für sich in glänzenden spröden Krystallen, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser geschmacklos erscheinen; mit Weingeist befeuchtet schmecken sie stark und rein bitter. Sie lösen sich leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpentinöl.

Zur Darstellung des Hopfenbitters wird das ätherische Extract des Hopfens mit Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft, der Rückstand mit Aether behandelt und dann mit wässriger Kalilösung geschüttelt, und die letztere Lösung mit schwefelsaurem Kupfer gefällt, der Niederschlag in Aether gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt beim Verdampfen reines Hopfenbitter.

Dieser Bitterstoff wird an der Luft leicht gelb und weich. Das gut krystallisirende Kupfersalz entspricht der Formel $\text{CuO} \cdot \text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{O}_7$; die Zusammensetzung der freien Säure konnte wegen ihrer Veränderlichkeit nicht ermittelt werden.

Marrubin.

Der Bitterstoff von *Marrubium vulgare*. Marrubin krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen, die sehr bitter schmecken, und sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether lösen, und über 160° zu einem farblosen Oel schmelzen, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Zur Darstellung von Marrubin wird das wässrige zur Syrupsdicke eingedampfte Extract von *Marrubium* mit Alkohol behandelt, die Lösung mit Kochsalz versetzt und mit Aether geschüttelt, bei dessen Verdunsten das Marrubin krystallisirt.

Es wird durch Erhitzen für sich zersetzt; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder wässrigen Alkalien wird es nicht zersetzt³⁾.

Cascarillbitter.

Das Bitter der Cascarillrinde⁴⁾. Es krystallisirt in farblosen bitter-schmeckenden Nadeln, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

¹⁾ Journ. de Pharm. Bd. 8, S. 216. — ²⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. 169, S. 54; Chem. Centralbl. 1863, S. 775.

³⁾ Harms, Arch. d. Pharm. Bd. 83, S. 144; Bd. 116, S. 141; Chem. Centralbl. 1864, S. 304. Kromayer, Arch. d. Pharm. Bd. 108, S. 257; Chem. Centralbl. 1862, S. 58. — ⁴⁾ Duval, Journ. de pharm. [2] Bd. 8, S. 95.

Das Cascarillbitter wird aus dem wässerigen Auszug der Rinde, nachdem dieser mit Bleisalz versetzt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt ist, durch Eindampfen erhalten; die unreinen Krystalle werden nach dem Abwaschen mit kaltem durch Lösen in heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Cascarillbitter ist nicht unzersetzt flüchtig; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother, in concentrirter Salzsäure mit violetter Farbe.

Arnicin.

Bitterstoff der Blumen und Wurzeln von *Arnica montana*¹⁾. Zusammensetzung nach Walz: $C_{40}H_{30}O_8$. Eine gelbe amorphe Masse, die sich wenig in Wasser, leichter in Weingeist und Aether löst.

Arnicin wird aus den Wurzeln oder Blumen durch Ausziehen mit Weingeist oder Aether, Abdampfen des Filtrats und Behandeln des Rückstandes mit nicht zu starkem Weingeist erhalten, wobei sich nur Arnicin löst.

Es ist sehr fraglich, ob das so erhaltene Arnicin eine reine Substanz oder ein Gemenge ist. Pavesi²⁾ beschreibt als Arnicin ein gelbes weiches ekelhaft bitteres Harz.

Asclepion.

Bestandtheil des Milchsaftes von *Asclepias syriaca*³⁾. Zusammensetzung: $C_{40}H_{34}O_6$. Diese Substanz bildet geschmack- und geruchlose krystallinische Massen, sie löst sich nicht in Wasser oder Weingeist, leicht in Aether, weniger in flüchtigen Oelen. Asclepion schmilzt bei 104° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; durch concentrirte Kalilauge wird es selbst in der Hitze nicht verändert.

Man erhält das Asclepion aus dem Coagulum, welches sich beim Erwärmen des Milchsaftes von *Asclepias syriaca* abscheidet, durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten der Lösung.

Asclepin.

Asclepiadin nennt Feneulle⁴⁾ den brechenenerregenden Stoff aus der Wurzel von *Asclepias Vincetoxicum*, der Giftwurz. Er erhielt es als gelbliche amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse. Zu

¹⁾ Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 13, S. 175; Bd. 15, S. 329.

²⁾ Wittstein's pharm. Vierteljahresschr. Bd. 9, S. 290. — ³⁾ List, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 69, S. 125. — ⁴⁾ Journ. de Pharm. [2] Bd. 11, S. 304.

seiner Darstellung wurde die wässrige Abkochung der Wurzel mit Bleisalz ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft; der in Weingeist lösliche Theil dieses Extractes soll dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die saure Lösung mit Magnesia digerirt werden, um endlich durch absoluten Alkohol das Asclepin von Magnesiumsulfat zu trennen.

Das Asclepin wird durch Erhitzen zersetzt, Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure.

Caïlcedrin.

Der Bitterstoff der Caïlcedrarinde ¹⁾ von *Swietenia senegalensis*. Es ist ein gelbliches sprödes Harz von unerträglich bitterm Geschmack, es löst sich wenig in siedendem Wasser, doch ist die Lösung schillernd; es löst sich leicht in Weingeist, Aether und Chloroform; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser gefällt.

Das Caïlcedrin wird aus dem mit heissem Wasser dargestellten Extract der Rinde durch Ausziehen mit Weingeist dargestellt; die Lösung wird mit Bleiessig gefällt und das Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Schwefelwasserstoff behandelt; die klare Lösung wird dann zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser gemengt und mit Chloroform geschüttelt, welches das Caïlcedrin löst, und beim Abdampfen zurücklässt.

Limonin.

Ein in den Kernen der Apfelsinen und Citronen enthaltener Bitterstoff²⁾; nach Schmidt $C_{42}H_{25}O_{13}$, nach Weltzien $C_{44}H_{26}O_{14}$.

Ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, von stark bitterem Geschmack, es löst sich wenig in Wasser und in Aether, leicht in Weingeist oder Essigsäure, es schmilzt bei 244° , die amorphe Masse lässt sich aus Essigsäure wieder krystallisirt erhalten. Limonin wird durch Ausziehen der zerstoßenen Kerne mit kaltem Weingeist erhalten und scheidet sich beim Stehen der Tinctur ab.

Es wird durch Erhitzen zersetzt, es löst sich in Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Zersetzung und wird durch Chromsäure auch in der Wärme nicht verändert; es löst sich in Kalilauge, die weingeistige Lösung wird durch Gerbsäure und Pikrinsäure gefällt.

Hesperidin.

Mit diesem Namen sind verschiedene Substanzen der unreifen Pome-

¹⁾ Caventou, Buchner's Repert. [3] Bd. 4, S. 397. — ²⁾ Bernays, Buchn. Repert. Bd. 71, S. 306. K. Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 338.

ranzen bezeichnet. Lebreton¹⁾ stellt aus dem weissen schwammigen Theil der Pomeranzen und Citronen eine weisse, krystallinische geruchlose und geschmacklose oder wenig bitter schmeckende Substanz dar, welche sich in 60 Thln. kochendem Wasser, leichter in siedendem Weingeist, nicht in Aether löst, sie löst sich leicht in wässerigen Alkalien.

Widmann²⁾ bezeichnet als Hesperidin eine aus unreifen Pomeranzen dargestellte weisse krystallinische Substanz, welche süsslich schmeckt, sich in 10 Thln. kochendem Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in Aether löst,

Pikrolichenin.

Ein in *Variolaria amara* enthaltener Bitterstoff³⁾. Zusammensetzung: $C_{24}H_{20}O_{12}$. Pikrolichenin bildet farblose glänzende Krystalle, die geruchlos sind aber stark bitter schmecken; es löst sich wenig selbst in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, flüchtigen und fetten Oelen. Um es darzustellen, digerirt man die Flechte mit Weingeist und dampft das Filtrat zum Syrup ein, bei längerem Stehen scheidet sich dann Pikrolichenin krystallisirt ab; durch Umkrystallisiren aus Weingeist wird es gereinigt.

Pikrolichenin wird beim Erhitzen zersetzt, es löst sich in wässerigem Ammoniak, die Lösung färbt sich an der Luft gelb und bildet dann gelbe glänzende Krystalle. Es löst sich in reinem Kali, weniger leicht in kohlen-saurem Kali.

Panaquilon

nennt Garrigues⁴⁾ eine Substanz, welche er aus dem wässerigen Extract der Wurzel von *Panax quinquefolius* durch Behandeln mit Alkohol darstellt. Seine Zusammensetzung ist $C_{24}H_{24}O_{18}$. Es ist ein amorphes gelbes Pulver von bitterlich süssem Geschmack, welches sich leicht in Wasser und in Weingeist, aber nicht in Aether löst. Beim Lösen in Vitriolöl, oder durch Erhitzen mit verdünnter Säure bildet sich Panacon, $C_{22}H_{18}O_8$; neben Kohlensäure (C_2O_4) und 6 At. Wasser, ein weisser krystallinischer Körper, der sich nicht in Wasser oder Aether, aber in Weingeist löst.

Liriodendrin.

Ein Bitterstoff aus der Wurzelrinde des Tulpenbaums⁵⁾. Das Lirio-

¹⁾ Buchner's Repert. Bd. 31, S. 261. — ²⁾ Buchner's Repert. Bd. 32, S. 207. — ³⁾ Alms, Annal. d. Pharm. Bd. 1, S. 61. Gregory, Journ. de Pharm. Bd. 21, S. 314. Vogel und Wuth, Archiv der Pharm. Bd. 95, S. 67; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, S. 272. — ⁴⁾ Garrigues, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 231. — ⁵⁾ Emmet, Buchner's Repert. Bd. 75, S. 88.

dendrin krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen von bitterm Geschmack; es löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und ist leicht in Weingeist und Aether löslich. Zur Darstellung des Liriodendrins wird die Rinde mit Weingeist bei 38° digerirt, nach dem Abdampfen der Tinctur auf $\frac{1}{3}$ scheidet sich etwas von dem Körper aus, mehr noch bei weiterm Abdampfen und nach Zusatz von Ammoniak. Die abgeschiedene Masse wird mit Kalilauge abgewaschen, dann bei einer Temperatur von 38° in starkem Alkohol gelöst und mit Wasser von der gleichen Temperatur bis zur milchigen Trübung gemischt, worauf beim Stehen Liriodendrin krystallisirt.

Es löst sich mit rother Farbe in Vitriolöl, durch heisse Salzsäure wird es zersetzt.

Linin.

Bitterstoff des *Linum catharticum* ¹⁾. Zusammensetzung: vielleicht $C_{36}H_{16}O_{14}$. Linin bildet weisse seidartige Nadeln, die, mit Alkohol befeuchtet, bitter schmecken, sich etwas in kochendem Wasser, fast in jedem Verhältniss in absolutem Weingeist lösen, auch in Chloroform und in Aether löslich sind.

Das Linin wird aus dem weingeistigen Extract des Krauts durch Ausziehen mit Wasser und Behandeln des ungelösten Rückstandes mit Essigsäure erhalten; oder aus der wässerigen Abkochung nach Abscheidung von Eiweiss, mit Salzsäure gefällt, durch Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Es schmilzt über 120° und verkohlt beim stärkeren Erhitzen; durch Säuren wird es zersetzt.

Ilicin ²⁾

ist als braune, bittere, amorphe Masse aus den Blättern von *Ilex aquifolium* dargestellt; Bennemann hat eine Spur von Krystallen erhalten, von deren Eigenschaften nichts bekannt ist.

Coriamyrtin.

Der giftige Bestandtheil in *Coriaria myrtifolia* ³⁾. Zusammensetzung: $C_{60}H_{36}O_{20}$. Das Coriamyrtin bildet farblose schiefe rhombische Prismen

¹⁾ Buchner, Buchner's Repert. Bd. 88, S. 173. Schröder, Buchner's Repert. [4] Bd. 10, S. 11; Chem. Centralbl. 1861, S. 124.

²⁾ Deleschamps, Buchner's Repert. Bd. 41, S. 230. Lebourdais, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 24, S. 62. Moldenhauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, S. 352. Bennemann, Arch. d. Pharm. Bd. 93, S. 4.

³⁾ Riban, Compt. rend. Bd. 63, S. 476 u. 680; Chem. Centralbl. 1864, S. 367; 1866, S. 973; 1867, S. 91; Jahresber. 1864, S. 590; 1866, S. 678.

von starkem bitteren Geschmack, sie sind optisch wirksam, $[\alpha] = + 24,4^{\circ}$; sie lösen sich bei 22° in 70 Thln. Wasser oder 2 Thln. Alkohol, bei Siedhitze lösen sie sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol oder Chloroform.

Das Coriamyrtin wird aus dem ausgepressten Saft der frischen Blätter des Gerberstrauches dargestellt, indem man ihn zuerst mit Bleiessig fällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, die abfiltrirte Flüssigkeit eindampft und den syrupartigen Rückstand mit Aether schüttelt.

Coriamyrtin schmilzt bei 220° ohne Zersetzung. Seine kalte alkoholische Lösung wird durch Brom zersetzt, es bildet sich Dibromcoriamyrtin, $C_{60}H_{34}Br_2O_{20}$. Chlor bildet auch Substitutionsproducte. Jodwasserstoffsäure zersetzt Coriamyrtin leicht, es bildet sich ein schwarzer weicher Körper, dessen alkoholische Lösung sich mit wenig Alkalisalz purpurroth färbt; nach Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung.

Salpetersäure, Schwefelsäure und auch verdünnte Salzsäure zersetzen das Coriamyrtin, es bilden sich verschiedene Zersetzungsproducte, aber keine Glucose.

Alkalien färben Coriamyrtin bei Luftzutritt schnell braun, mit Kalk oder Barytwasser bei Luftabschluss erhitzt, bilden sich amorphe bitter schmeckende, in Wasser leicht lösliche Salze, $2 CaO \cdot C_{60}H_{46}O_{30}$ oder $2 BaO \cdot C_{60}H_{46}O_{30}$. Mit Essigsäure erhitzt bildet sich eine amorphe, in Wasser unlösliche Verbindung, $C_{60}H_{30}O_{14} + 6 C_4H_3O_3 + 6HO$.

Das Coriamyrtin ist sehr giftig, 0,020 Grm. tödteten ein Kaninchen bei subcutaner Injection.