33. Über die Bestandteile der Früchte des Sternanis.

(Illicium anisatum.)

Von Dr. Ferdinand Oswald.

(Eingegangen den 29. XII. 1890.)

Zu den Gliedern der Familie der *Magnoliaceae - Wintereae*, welche für die Pharmacie eine gewisse Bedeutung erlangt haben, gehört in erster Linie der Sternanis, *Illicium anisatum*. Dieser im Süden Chinas heimische Baum, welcher meist eine Höhe von 6 bis 8 m erreicht, liefert die überaus charakteristisch gestalteten Sternanisfrüchte. Dieselben waren in ihrer Heimat bereits seit nahezu 1000 Jahren, bei uns erst seit etwa zwei Jahrhunderten als Volksheilmittel beliebt und geschätzt und daher unter den offizinellen Drogen verzeichnet. Erst als im Jahre 1880 in Hamburg einige von tötlichem Ausgang begleitete Verwechslungen von echten Sternanisfrüchten mit den sehr ähnlichen, aber giftigen Früchten von *Illicium religiosum* vorfielen, fand sich die Pharmakopöekommission veranlafst, den Sternanis wohl für immer aus unserem Arzneischatz zu streichen. Dessenungeachtet bildet derselbe wegen seines Reichtums an ätherischem Öl auch heute noch einen geschätzten Handelsartikel, dessen äufserst lückenhafte chemische Kenntnis daher wohl zu erweitern verlohnt. Eine Veranlassung hierzu lag umsomehr vor, als Herr Professor Eijkman[1] während seines Aufenthaltes in Japan die Früchte des dort heimischen, falschen Sternanis, *Illicium religiosum*, einer genaueren Untersuchung bezüglich ihrer Bestandteile unterzogen hatte. Nach diesen Angaben enthalten die sogenannten Shikimifrüchte: Eugenol, Shikimène, eine terpenartige Verbindung, Safrol, Protocatechusäure, sowie eine neue, von dem Verfasser als „Shikiminsäure" bezeichnete Säure, auf deren gleichzeitiges Vorkommen im echten Sternanis Eijkman ebenfalls bereits hinweist. Als Ursache der tötlichen Wirkung des falschen Sternanis gelang es Eijkman, das Shikimin, einen stickstofffreien Körper, zu ermitteln, der sich gegen Lakmus neutral verhält und sich nicht als Glykosid erwies. Bei dieser Mannigfaltigkeit an organischen Verbindungen in einer verwandtschaftlich so nahestehenden Pflanze durfte ich hoffen, auch bei den Früchten von *Illicium anisatum* bezüglich der näheren Bestandteile zu günstigen Resultaten zu gelangen. Ich unter-

[1] Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas Leide 1886, Tome IV et V.

nahm es daher auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Ernst Schmidt in erster Linie nach dem von Eijkman eingeschlagenen Verfahren, die Bestandteile des Sternanis zu erforschen.[1]

Die in der Litteratur vorliegenden Angaben über die Bestandteile des Sternanis sind nur sehr spärlich gesät.

Die älteste von Meifsner herrührende Analyse des Sternanis findet sich in dem chemischen Taschenbuch für 1818 und 1819 verzeichnet und ist von dort bis in die neueste Zeit in fast alle gröfseren Werke über pharmaceutische Warenkunde übergegangen. Dieselbe enthält folgende, zum Teil sehr befremdende Angaben:

Nach Meifsner geben 100 Teile vollkommener Früchte 78,4 Gehäuse und 21,6 Samen.

Es enthalten 100 Teile	Gehäuse.	Samen.
Ätherisches Öl	5,3	1,8
Grünes, fettes Öl	2,8	—
Fettes Öl, in Äther leicht, in Alkohol schwer löslich	—	17,9
Talgartiges Fett, in Alkohol und Äther leicht löslich	—	1,6
Rotbraunes, in Äther unlösliches Harz	10,7	2,6
Gerbstoffhaltigen Eztraktivstoff	3,2	—
Bitteren Extraktivstoff	—	2,1
Gummigen Extraktivstoff	7,6	23,0
Extraktivstoff	2,1	4,2
Gummi	6,0	1,2
Stärke durch Kali ausgezogen	19,8	6,4
Benzoesäure	0,2	—
Äpfelsäure, sauren äpfelsauren Kalk und Extraktivstoff	8,4	4,8
Oxalsauren Kalk	—	0,4
Holzfaser	26,4	29,4
Wasser	8,4	4,2

Das ätherische Öl ist nach Meifsner frisch wasserhell, später gelblich, von angenehmem, süfslich anisartigem Geruch und Geschmack, dünnflüssig, wird bei $+2{,}5^0$ C. noch nicht fest, ist leichter als Wasser und ziemlich flüchtig.

Aufserdem heben Husemann-Hilger[2], ebenso wie Flückiger[3] für die Früchte des Sternanis ganz besonders den Reichtum an Zucker

[1] Inaug.-Dissert. Marburg 1889.

[2] Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe. Berlin 1882, p. 601.

[3] Flückiger: Pharmakognosie des Pflanzenreichs 1883, p. 883.

hervor, der alkalische Kupfertartratlösung in der Kälte nicht reduziere. Diese Angaben haben sich bei näherer Prüfung mehr oder weniger als ungenau erwiesen, und habe ich mich daher bemüht, dieselben nach Möglichkeit richtig zu stellen, bezw. zu erweitern.

Die für diese Arbeit erforderlichen Früchte, sowie das ätherische Öl und das Gemisch von Phenolen bezog ich, mit Ausnahme einiger kleinerer Proben, von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig, der ich auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank für die Unterstützung ausspreche, die sie meiner Arbeit durch Isolierung der Phenole aus einer gröfseren Menge ätherischen Öles zu teil werden liefs.

I. Ätherisches Öl.

Um zunächst die auffallenden Angaben Meifsner's in betreff des Gehaltes an fettem, bezw. ätherischem Öle zu prüfen, wurden je 20,0 Schalen und Samen zunächst grob gepulvert und dann in Soxhlet'schen Apparaten mit Petroleumäther erschöpft, der zuvor aus dem Wasserbade bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur ektifiziert war. Die ätherischen Lösungen wurden durch ganz gelindes Erwärmen vom Äther befreit und der Rückstand, welcher sich aus fettem und ätherischem Öle zusammensetzte, nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen. Hierauf wurde das ätherische Öl durch Hindurchleiten eines kräftigen Stromes von Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand im Luftbade bis zum konstanten Gewicht bei 102° getrocknet und abermals gewogen. Durch letztere Wägung erfuhr ich direkt die Menge des vorhandenen fetten Öles, während die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung dem Gehalt an ätherischem Öl entsprach. Die Resultate dieser Versuche waren folgende:

	Gehäuse	Samen	
A. Fettes Öl	1,13	22,9	Proz.
	1,47	21,7	„
im Mittel	1,30	22,3	Proz.
B. Ätherisches Öl	6,11	3,0	„
	5,20	2,4	„
im Mittel	5,65	2,7	Proz.
Asche	2,81	2,46	„

Das fette Öl war infolge seines Gehaltes an Chlorophyll lebhaft grün gefärbt und schied in der Kälte talgartige Massen ab. Eine im weiteren Verlaufe der Arbeit vorgenommene Destillation der grob-

gepulverten Früchte mit gespannten Wasserdämpfen ergab für 7,7 kg eine Ausbeute von 330,0 g, was nahezu 4,30 Proz. entspricht. Schimmel & Co. erzielen durch höheren Dampfdruck und vollkommenere Apparate eine durchschnittliche Ausbeute von 5 Proz.[1]. Das durch Rektifikation gereinigte und vom Wasser befreite Öl besitzt eine blafsgelbe Farbe, angenehm milden Geruch und süfsen Geschmack; es zeigt ein spez. Gewicht von 0,985 bei 15° und 0,980 bei 20°. Flückiger sagt über dasselbe[2]: „Branntwein, den man mit Sternanisöl bereitet, nimmt einen etwas anderen Geruch und Geschmack an, als Getränke, welche mit dem Öle des Anis oder Fenchels gewürzt sind. Ein schärferes Merkmal zur Unterscheidung des Sternanisöles giebt es nicht." Welcher Körper diese Verschiedenheit bedingt, ist vorläufig nicht ermittelt. Da aufser Geruch und Geschmack auch die leichte Krystallisationsfähigkeit des Öles unterhalb 15° C., sowie die Form und der Schmelzpunkt (21 bis 22° C.) der Krystalle für das Vorhandensein reichlicher Mengen von Anethol sprachen, so konnte von einer weiteren Untersuchung des festen, aus Anethol bestehenden Anteiles des Sternanisöles abgesehen werden.

a) Phenol.

Behandelt man das naturelle ätherische Öl in einem Scheidetrichter mit Kalilauge von 5 bis 10 Proz., so beginnt sich letztere bei längerer Einwirkung und häufigem Umschütteln allmählich zu bräunen. Durch Zusatz von etwas Alkohol kann eine rasche Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten bewirkt und die zuerst ablaufende alkalische Lösung leicht von dem ätherischen Öle getrennt werden. Um erstere von dem etwa noch anhaftenden ätherischen Öle zu befreien, behandelte ich dieselbe noch mehrere Male in einem kleinen Scheidetrichter so lange mit Äther, bis letzterer beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliefs. Nunmehr fügte ich Salzsäure im Überschufs hinzu und behandelte die Flüssigkeit wiederum mit Äther bis zur völligen Erschöpfung. Nachdem die ätherischen Auszüge durch Destillation vom Äther befreit waren, nahm ich den Rückstand mit wenig absolutem Alkohol auf und stellte ihn über Schwefelsäure zur Krystallisation beiseite. Da die stark gelbbraun gefärbte, angenehm teerartig riechende Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen nur wenige kleine Krystall-

[1] Deutsche Apotheker-Zeit. 1887, p. 402.

[2] Pharmakognosie des Pflanzenreichs p. 882.

nadeln abschied, die sich von der anhaftenden Masse nicht trennen liefsen, so unterwarf ich das Phenol der Destillation mit Wasserdämpfen, wobei ich an der Röhre des Liebig'schen Kühlers zeitweise einen schwachen Anflug von Krystallblättchen beobachtete, die fast farblos waren. Als ich hierauf das Destillat mit Äther ausschüttelte, erhielt ich jedoch ebenfalls nur wieder eine braune Flüssigkeit, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Da die gesammelte Ausbeute an phenolartigen Verbindungen nur eine sehr geringe war, etwa $^1/_3$ Proz. des angewendeten Öles —, eine weitere Untersuchung aber wünschenswert erschien, so ersuchte ich die Firma Schimmel & Co. in Leipzig um gefällige Übersendung einer gröfseren Menge des in gleicher Weise zu bereitenden Phenols. Dank der Liebenswürdigkeit der Herren Inhaber der genannten Firma erhielt ich bald darauf eine Flasche von ca. 250,00 g Inhalt, die mit der Aufschrift „Phenol aus Sternanis" versehen war. Der teils flüssige, teils krystallinische Inhalt der Flasche zeigte denselben angenehmen Geruch wie das von mir selbst dargestellte Phenol, und war auch, wie dieses, in Kalilauge klar löslich. Um zunächst die Krystalle, welche nach Angabe der Herren Schimmel & Co. aus Anissäure bestehen sollten, näher zu untersuchen, brachte ich den Inhalt der Flasche auf ein Saugfilter und setzte die Wasserluftpumpe in Thätigkeit. Sobald die Flüssigkeit abgesogen war, preſste ich den Filterinhalt zwischen porösen Thonplatten und trennte so die festen Anteile fast vollständig von dem ihnen noch anhaftenden flüssigen Phenol. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Wasser gewann ich schliefslich lange, farblose Nadeln, welche bei 185° C. schmolzen, was im Verein mit der äufseren Beschaffenheit und den Löslichkeitsverhältnissen schon dafür sprach, dafs ich es mit reiner Anissäure zu thun hatte. Eine hinreichende Menge der Substanz wurde bei 100° getrocknet, und dann eine Verbrennung mit Kupferoxyd vorgenommen. Hierbei gaben 0,133 Substanz 0,3072 CO_2 und 0,0646 H_2O.

Demnach wurden gefunden:

C 63 H 5,4 O 31,6 Proz.

Berechnet für Anissäure $C_8H_8O_3$:

C 63,15 H 5,25 O 31,6 Proz.

Behufs weiterer Kennzeichnung wurde der Rest der Anissäure in wässeriger Lösung mit Calciumkarbonat gesättigt und aus dem Filtrat durch Eindampfen das krystallinische, anissaure Calcium gewonnen.

0,3754 des letzteren ergaben im Platintiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht 0,0602 CaO, entsprechend 0,0430 oder 11,45 Proz. Ca. Es stimmen diese Daten mit den Angaben von Engelhard[1] überein, nach denen das annissaure Calcium die Formel $(C_8H_7O_3)_2Ca + H_2O$ besitzt, woraus sich ein Gehalt von 11,11 Proz. Ca berechnet. Nach diesen Beobachtungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs die in dem Phenol sich findenden Krystalle einzig und allein aus Anissäure bestanden. Da es mir jedoch im weiteren Verlauf meiner Arbeit nicht gelungen ist, aus dem wässerigen Auszuge des Sternanis Anissäure zu isolieren, so mufs wohl angenommen werden, dafs dieselbe nicht in den Früchten fertig gebildet vorkommt, sondern erst während der Destillation durch Oxydation des Anethols bei höherem Atmosphärendruck entsteht.

Zur Charakterisierung des flüssigen, in Kalilauge löslichen Anteils des Flascheninhalts wurde ein Teil des durch Filtration von den Krystallen getrennten Phenols in einer Retorte der Destillation unterworfen. Die anfangs übergehenden Anteile, welche meist aus etwas Wasser und Alkohol bestanden, wurden so lange getrennt aufgefangen, bis das Thermometer 270° C. erreicht hatte. Dann wurde die Vorlage gewechselt und die zwischen 270° und 280° übergehenden Anteile aufgefangen. Dieselben waren gelbbraun gefärbt, zeigten jedoch nicht mehr den angenehmen, teerartigen Geruch, welchen das Phenolgemisch vor der Destillation besessen hatte. Auch der bald zu einer harzartigen Masse erstarrende Destillationsrückstand besafs einen widerlichen Geruch, ein Beweis, dafs jedenfalls schon Zersetzungen der destillierbaren Körper stattgefunden hatten. Das Destillat erstarrte in der Kälte rasch zu einem Krystallbrei, der sich in der Wärme des Zimmers nur zum Teil wieder verflüssigte, während der Rest krystallinisch blieb. Diese Krystalle wurden auf einem kleinen Filter gesammelt, zwischen Thonplatten gepreſst, dann mehrere Male aus heifsem Wasser umkrystallisiert und schliefslich getrocknet. Da sie ebenfalls genau bei 185° schmolzen, auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit der bereits isolierten und analysierten Verbindung übereinstimmten, so kann wohl angenommen werden, dafs auch sie nur aus Anissäure bestanden.

Da ich auf diesem Wege somit zu keinem befriedigenden Resultate

[1] Annalen f. Chemie u. Pharm. 108. 241.

gelangt war und vor allem das Destillat immer noch beträchtliche Mengen von Anissäure enthielt, aufserdem die hierbei eintretenden Zersetzungen nicht unbedeutende Verluste an Material zur Folge hatten, so schlug ich folgendes Verfahren zur Reinigung des Phenols ein. Ich brachte etwa 30 g des Rohproduktes in einen geräumigen Kolben und fügte einen Überschufs einer wässerigen Lösung chemisch reinen Kaliumkarbonats hinzu, wodurch die Anissäure, nicht aber das Phenol gebunden wurde. Sobald ich jetzt durch die mäfsig erwärmte Flüssigkeit einen kräftigen Strom von Wasserdampf hindurchleitete, destillierten geringe Mengen von hellgelb gefärbtem Phenol über, die anfangs in Gestalt kleiner Öltröpfchen auf dem Wasser schwammen, allmählich aber sich zusammenlagerten und zu Boden sanken. Trotzdem die Destillation in dieser Weise mehrere Tage lang fortgesetzt wurde, war die Ausbeute nur eine sehr geringe. Ich entschlofs mich daher, zur Destillation über freiem Feuer zurückzukehren. Um aber vorerst die Anissäure aus dem Phenol zu entfernen, behandelte ich die gesamte, noch vorhandene Menge von Rohprodukten mit einem Überschufs von reiner Pottaschenlösung unter gleichzeitiger Erwärmung auf dem Wasserbade und häufigem Umschütteln. Sobald die Entwickelung von Kohlensäure aufgehört hatte, gofs ich die Salzlösung ab und wusch noch mehrere Male mit heissem, destilliertem Wasser nach, worauf ich die letzten Reste von Wasser unter Umrühren auf dem Wasserbade verdampfte. Nun erst wurde ein Teil des so gereinigten Phenols in einem Siedekölbchen der Destillation unterworfen und hierbei die zwischen 270° und 280° übergehenden Anteile gesondert aufgefangen. Beide Destillate, sowohl das aus alkalischer Lösung durch Einleiten von Wasserdämpfen erzielte, wie auch das durch direkte Destillation erhaltene, waren anfangs hellbraun gefärbt, doch ging diese Farbe bei Zutritt der Luft binnen wenigen Tagen in ein dunkles Braunrot über. Beide Destillate besafsen übereinstimmend den angenehmen Geruch des Rohphenols und zeigten folgende Reaktionen:

Konzentrierte Schwefelsäure rief anfangs eine gelbrote, bald aber in tiefviolettrot übergehende Färbung hervor. Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser verschwand diese Färbung, die Mischung trübte sich milchig und gleichzeitig trat ein angenehmer, an Safrol erinnernder Geruch auf.

Konzentrierte Salpetersäure rief ebenfalls eine gelbrote Färbung hervor, die indess auch bei längerem Stehen unverändert blieb. Auf Zusatz von Wasser schied sich das Phenol in Gestalt öliger Tröpfchen ab.

Konzentrierte Salzsäure gab eine schmutzig gelbe Färbung; auf Zusatz von Wasser trat derselbe angenehme Safrolgeruch auf, wie bei der Behandlung mit Schwefelsäure.

Ein Zusatz von Eisenchlorid zu der wässerigen Lösung des Phenols rief eine schmutzig violette Färbung hervor.

Einige Tropfen des Phenols, in verdünnter Kalilauge gelöst und mit einigen Krystallen von Kaliumpermanganat erwärmt, verbreiteten ebenfalls einen an Safrol erinnernden Geruch.

Das wiederholte Auftreten dieses Geruchs, im Verein mit den verschiedenartigen Resultaten, welche die Elementaranalyse der beiden Destillate ergab, bestärkten mich in der Vermutung, noch kein einheitliches Produkt vor mir zu haben. Ich unterwarf daher den Rest von Rohphenolen, der mir noch verblieben war, nochmals bei strenger Winterkälte der Destillation mit Wasserdämpfen im Beindorf'schen Apparat, wobei sich bereits nach 24 Stunden kleine, blätterige Krystalle in dem Destillat abschieden, welche auch bei Zimmertemperatur beständig blieben. Ich sammelte dieselben auf einem Filter und krystallisierte sie dann aus heifsem Wasser um. Nunmehr stellten sie schneeweifse, perlmutterglänzende Blättchen dar, welche glatt bei 64° schmolzen. Die vorgenommenen Elementaranalysen ergaben für die über Schwefelsäure getrocknete Substanz folgende Resultate:

0,1278 Substanz gaben 0,3244 CO_2 und 0,0851 H_2O.
0,1059 „ „ 0,2695 CO_2 „ 0,0724 H_2O.

Es wurden sonach gefunden:

I. C 69,24 H 7,43 Proz.
II. C 69,40 H 7,50 „

Berechnet für $C_6H_4{<}^{OH}_{OC_2H_5}$:

C 69,56 H 7,24 Proz.

Diese Resultate, im Verein mit dem äufseren Aussehen und dem Schmelzpunkt der Krystalle stimmten bereits sehr gut mit den von Hantzsch[1] gemachten Angaben über den von ihm synthetisch dargestellten Monoäthyläther des Hydrochinons, $C_6H_4{<}^{OH}_{OC_2H_5}$ überein. Behufs weiterer Kennzeichnung dieser Verbindung wurde auch die von Hantzsch angegebene Überführung des Äthers in Hydrochinon vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde eine Probe des Äthers in

[1] Journ. f. pr. Chemie [2]. Bd. 22, p. 462.

wenig Alkohol gelöst, zur Lösung etwas Jodwasserstoffsäure hinzugefügt und etwa 10 Minuten lang gekocht. Jetzt wurden einige Tropfen schwefliger Säure zugesetzt, um das ausgeschiedene Jod zu binden und dann filtriert. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenchloridlösung färbte sich das Filtrat momentan grün, welche Färbung indes nur kurze Zeit Bestand hatte. Da somit auch diese Reaktion nach den Angaben von Hantzsch verlaufen war, so mufs wohl angenommen werden, dafs der isolierte Körper mit dem von Hantzsch synthetisch dargestellten Äthyläther des Hydrochinons identisch ist und letzterer in dem ätherischen Öl von *Illicium anisatum* fertig gebildet vorkommt.

Um auch über die übrigen Bestandteile des Rohphenols noch einigen Aufschlufs zu erlangen, deren Trennung durch fraktionierte Destillation nicht gelingen wollte, wurde folgender Weg eingeschlagen. 20,0 g des im Beindorf'schen Apparat zurückgebliebenen Rohphenols wurden in einer genügenden Menge Kalilauge gelöst und dann auf ca. 800 ccm verdünnt. In diese auf dem Wasserbade erwärmte Lösung wurden nach und nach 60,0 g Kaliumpermanganat eingetragen und die Mischung bis zum Schwinden der Rotfärbung erwärmt. Nunmehr wurde filtriert und der zurückbleibende Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat noch mehrere Male mit heifsem Wasser ausgezogen. Filtrat sowohl wie Waschwasser besafsen ebenfalls den angenehmen Safrolgeruch, welcher bereits früher bei einer in gleicher Weise behandelten Probe aufgetreten war.

Zur Isolierung der gebildeten Oxydationsprodukte schüttelte ich die wässerige Flüssigkeit so lange mit Äther aus, bis eine Probe des letzteren beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliefs. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch Destillation vom Äther befreit, und der Rückstand zur weiteren Reinigung mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat war schwach milchig getrübt und zeigte auf seiner Oberfläche kleine Öltröpfchen, welche erst allmählich zu Krystallflitterchen erstarrten. Diese Eigenschaften, im Vereine mit dem angenehmen Geruch nach Heliotrop, liefsen mich vermuten, dafs das durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Oxydationsprodukt aus Piperonal bestehe. Leider war jedoch die Ausbeute eine so geringe, dafs es mir nicht gelang, die Richtigkeit meiner Vermutung wenigstens durch Ermittelung des Schmelzpunktes festzustellen. Nach den gemachten Beobachtungen mufs derselbe jedenfalls sehr niedrig liegen, was allerdings auch für Piperonal spricht. Da das für die Oxydation benützte

Ausgangsmaterial in Kalilauge klar löslich war, die Anwesenheit von Safrol sonach ausgeschlossen sein dürfte, so mufs angenommen werden, dafs in dem Phenolgemisch eine komplizierter zusammengesetzte, aromatische Verbindung vorkommt, welche, in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, neben anderen Spaltungsprodukten Piperonal liefert.

Die nach der Behandlung mit Äther verbliebene alkalische Lösung wurde zunächst durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht und dann mit starker Salzsäure übersättigt. Da sich sofort ein starker Geruch nach flüchtigen Fettsäuren bemerkbar machte, so wurde die Flüssigkeit in einen Kolben gebracht und durch Hindurchleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes der Destillation unterworfen. Das Destillat, mit einigen Tropfen Phenolphthaleïn als Indicator versetzt, erforderte 18 ccm Normalkalilauge bis zur Rotfärbung, enthielt also eine beträchtliche Menge von Fettsäuren. Um den Charakter der letzteren festzustellen, fügte ich so lange Silbernitratlösung zu der neutralen Lösung hinzu, als noch eine Färbung entstand, sammelte den Niederschlag auf einem Filter und wusch mit wenig kaltem Wasser nach. Der erhaltene Niederschlag erwies sich als in heifsem Wasser schwer löslich, weshalb ich davon Abstand nahm, ihn nochmals umzukrystallisieren. Ich prefste denselben daher zunächst zwischen Fliefspapier und trocknete ihn dann über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht.

0,1240 g des Silbersalzes hinterliefsen beim Glühen 0,0598 g metallischen Silbers, was einem Gehalte von 48,34 Proz. entspricht. Berücksichtigt man nun den unangenehmen bockigen Geruch, welchen die freien Fettsäuren besafsen, die schwere Löslichkeit des Silbersalzes, sowie seinen Gehalt an metallischem Silber, so findet man eine Übereinstimmung mit den Angaben, welche Lerch[1] und Schorlemmer[2] über die Eigenschaften der Capronsäure bezw. ihres Silbersalzes machen, wonach letzterem die Formel $C_6H_{11}O_2Ag$ zukommt, welche einen Gehalt von 48,43 Proz. Ag. verlangt. Das Vorkommen dieses Körpers unter den Oxydationsprodukten des Phenolgemisches läfst sich kaum anders als durch die Annahme erklären, dafs in demselben ein komplizierter zusammengesetzter, aromatischer Körper mit längerer Seitenkette vorhanden ist, dessen Isolierung vielleicht später gelingt.

---

[1] Annalen f. Chemie u. Pharm. 49, 222.
[2] Annalen f. Chemie u. Pharm. 161, 274.

Der Destillationsrückstand wurde noch etwas eingeengt und dann im Scheidetrichter mit Äther bis zur vollständigen Erschöpfung behandelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterliefsen nach dem Abdestillieren des Äthers eine gelbliche, von Krystallen durchsetzte Masse von saurer Reaktion. Behufs weiterer Reinigung nahm ich daher den Rückstand mit Ammoniak auf und versetzte das auf ein kleines Volumen eingeengte Filtrat mit einem geringen Überschufs von konzentrierter Salzsäure. Hierdurch entstand sofort ein flockiger, weifser Niederschlag, der auf einem kleinen Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Da mir ein Vorversuch bereits gezeigt hatte, dafs die so gewonnene Säure unter 100° C. sublimierte, so trocknete ich den Niederschlag zunächst über Schwefelsäure und unterwarf ihn dann zwischen Uhrgläsern einer zweimaligen Sublimation. Die hierdurch erzielten, feinen, seidenglänzenden Nadeln schmolzen glatt bei 179,5° C. Eine mittels Kupferoxyd vorgenommene Verbrennung ergab für

0,1332 Substanz 0,0671 H_2O und 0,2891 CO_2.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{10}O_4$:	
C	59,34	C	59,34 Proz.
H	5,6	H	5,49 „

Die Resultate der Analyse, im Verein mit dem äufseren Aussehen und der leichten Flüchtigkeit, sowie dem Schmelzpunkt: 179,5° berechtigen zu der Annahme, dafs die gefundene Säure mit Veratumsäure

$$C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \\ COOH \end{matrix} \right.$$

identisch ist. Da weder Methyleugenol noch Methylkreosol, welche beide bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Veratumsäure liefern, in Kalilauge löslich sind, so kann, wenn die Löslichkeit dieser Verbindungen in Kalilauge nicht durch die Gegenwart anderer Bestandteile des Phenolgemisches bedingt wird, auf sie wohl kaum die Entstehung der genannten Säure zurückgeführt werden.

Sonach ergab die Untersuchung des aus Sternanisöl abgeschiedenen Rohphenols mit Sicherheit nur die Anwesenheit von Anissäure und von dem Monoäthyläther des Hydrochinons, während sich aus den durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat gewonnenen Produkten vorläufig ein sicherer Schlufs auf die übrigen Bestandteile des Rohphenols nicht ziehen läfst.

b) Safrol.

Wie bereits erwähnt, besitzt Branntwein, der mit Sternanisöl bereitet ist, einen anderen Geschmack als solcher, der mit reinem Anethol oder gewöhnlichem Anisöl hergestellt ist. Da ich nun beobachtete, dafs, entgegen den Angaben Meifsner's, bereits bei 12° C. und darüber die Hauptmenge des Öles zu einem Krystallbrei erstarrte, eine allerdings sehr geringe Menge flüssig blieb, so richtete ich mein Bestreben darauf, die Natur dieser Beimengung festzustellen, da auf ihre Gegenwart doch jedenfalls der veränderte Geschmack des Sternanisöles zurückzuführen war.

Da die Menge des aus dem ätherischen Öl durch Behandlung mit Natronlauge abgeschiedenen Phenols eine zu unbedeutende war, als dafs sie hätte die Geschmacksänderung bedingen können, so behandelte ich das von dem Alkali getrennte Öl zunächst mit einer frisch bereiteten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium. Da auch trotz längerer Einwirkung eine Krystallbildung nicht zu beobachten war, so war die Gegenwart von Aldehyden und Ketonen als ausgeschlossen zu betrachten. Ich trennte daher das ätherische Öl mittels Scheidetrichters von der sauren schwefligsauren Natriumlösung, wusch dasselbe noch zu wiederholten Malen mit Wasser, um die letzten Spuren von saurer Reaktion hinwegzunehmen, und unterwarf dasselbe dann zunächst in einer Retorte der fraktionierten Destillation. Zunächst ging unter heftigem Stofsen das dem Öl noch anhaftende Wasser über, weshalb die Temperatur sich nur wenig über 100° C. erhob. Dann stieg das Thermometer rasch bis 125°, um erst bei dieser Temperatur konstant zu werden. Ich behandelte daher die bis dahin übergegangenen Anteile als Vorlauf und fing die bei 125° C. übergehenden für sich auf. Dann fand abermals ein rasches Ansteigen statt, bis zwischen 160—170° C. wieder ein Stillstand eintrat und eine geringe Menge einer terpenartigen Verbindung überging. Nun stieg das Thermometer fast augenblicklich auf 220°, und wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

224—229°, hauptsächlich bei 227° siedend.
230—233°, hauptsächlich bei 230° siedend.
233—240°
240—250°
250—270°

Der in der Retorte verbliebene Rest erstarrte sehr rasch zu einer widerlich riechenden Masse von harzartigem Charakter, welche in Kalilauge nur zu einem sehr geringen Teil löslich war.

Behufs genauerer Feststellung des Siedepunktes unterwarf ich die einzelnen Fraktionen noch einer zweiten Destillation im Siedekölbchen mit eingesenktem Thermometer. Während nun hierbei die über 200° aufgefangenen Fraktionen fast genau denselben Siedepunkt ergaben wie vorher, zeigten die unter 200° aufgefangenen eine bedeutende Abweichung. Die zuerst bei 125° übergegangene Fraktion siedete jetzt bei 160—170°, während die zuvor bei letzterer Temperatur übergegangenen Anteile nunmehr zum gröfsten Teil erst über 200° siedeten. Da eine nochmalige Rektifizierung dieses Teiles eine weitere Verschiebung des Siedepunktes zur Folge hatte, so mufste von einer Untersuchung dieses Anteiles Abstand genommen werden.

Da somit, abgesehen von der sehr geringen Menge an niedriger, bezw. höher siedenden Anteilen, die Hauptmasse des ätherischen Öles in den beiden Fraktionen 224—229° und 229—233° enthalten war, so durfte angenommen werden, dafs eine dieser beiden Fraktionen als Ursache für den abweichenden Geschmack des Sternanisöles zu betrachten sei. Ferner lag nach den früheren Beobachtungen die Vermutung nahe, dafs letztere Eigenschaft durch das Vorhandensein von Safrol bedingt werde.

Da ein im Hochsommer angestellter Versuch, etwa vorhandenes Safrol durch fraktionierte Abkühlung von dem Anethol zu trennen, mifslang, so unterwarf ich zunächst 20,0 g der bei 224—229° übergegangenen Anteile der Oxydation mittels 10,0 g Kaliumpermanganats, die in 400,0 g heifsem Wasser gelöst waren. Sobald die Permanganatlösung völlig entfärbt war, filtrierte ich ab, wusch den gebildeten Niederschlag von Mangansuperoxyd noch mehrere Male mit heifsem Wasser aus und dampfte das schwach gelb gefärbte Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Hierauf fügte ich Salzsäure im Überschufs hinzu, wodurch eine heftige Entwickelung von Kohlensäure stattfand. Gleichzeitig schied sich ein weifser, käsiger Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Enthielt der Niederschlag als Oxydationsprodukt des vorhanden gewesenen Safrols Piperonylsäure, so mufste dieselbe beim Kochen des Niederschlages mit Wasser ungelöst bleiben, da sie nach den Angaben Eijkman's in kaltem Wasser ebenso schwer löslich ist, wie in heifsem Wasser. Ich erhitzte daher den Niederschlag mit etwas Wasser zum Kochen, erzielte hierdurch jedoch eine völlige Lösung desselben. Aus der filtrierten Lösung schossen sehr bald nadelförmige Krystalle an, deren

Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 100° zu 185° gefunden wurde. Da der Schmelzpunkt ebenso wie die Form der Krystalle und deren leichte Löslichkeit in heifsem Wasser mit der aus dem Phenol des Sternanisöles isolierten Anissäure sowie mit den Angaben übereinstimmten, welche sich in der Litteratur über Anissäure finden, so darf wohl angenommen werden, dafs der gebildete Niederschlag im wesentlichen nur hieraus bestand.

Zur weiteren Bestätigung wiederholte ich diesen Oxydationsversuch noch einmal unter den gleichen Bedingungen mit 50,0 g, der bei 224 bis 229° übergegangenen Anteile. Den hierbei erzielten Niederschlag nahm ich nach dem Auswaschen noch einmal mit Ammoniak auf, fällte ihn nochmals aus und trocknete ihn dann, nach dem Auswaschen, bei 100°. Nunmehr wurde ein Teil davon mit verdünnter Salzsäure zwei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 196° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich Gasdruck bemerkbar, während der Inhalt teils aus Krystallnadeln, teils aus einer Flüssigkeit bestand. Da letztere stark nach Benzophenol roch, so war hieraus zu schliefsen, dafs ein Teil der Anissäure nicht nur in Paraoxybenzoesäure, sondern direkt in Phenol und Kohlensäure verwandelt war, worin auch der beim Öffnen des Rohres beobachtete Gasdruck seine Erklärung findet. Beim Eindampfen hinterliefs die Flüssigkeit ein amorphes, rotes Pulver, welches mit heifsem Wasser ausgezogen wurde. Der filtrierte, wässerige Auszug färbte sich auf Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung gelblich, eine Färbung, die auf weiteren Zusatz von Kalilauge in eine rötlich-violette überging, woraus jedoch noch nicht mit Sicherheit auf das Vorhandensein von gebildeter Protocatechusäure geschlossen werden konnte.

Obwohl sonach meine Oxydationsversuche keine Piperonylsäure ergeben hatten, aus deren Gegenwart ein Rückschlufs auf das Vorhandensein von Safrol hätte gezogen werden können, so lag doch nach den Angaben von Poleck und Schiff[1] immerhin noch die Möglichkeit vor, dafs das vorhandene Safrol nur zu Piperonal oxydiert sei.

Ich unterwarf daher nochmals 20,0 g der schon mehrfach erwähnten Fraktion der Oxydation mit 20,0 Permanganat, die zuvor mit 1600,0 heifsen Wassers gelöst wurden. Sobald die Reduktion des Permanganats erfolgt war, filtrierte ich die wässerige Lösung von dem gebildeten

[1] Ber. d. d. chem. Ges. Jahrg. 17, p. 1935 u. f.

Niederschlage ab und unterwarf das Filtrat einer zehnstündigen Destillation im Wasserdampfstrom. Da das hierbei erzielte Destillat stark nach Piperonal roch, so schüttelte ich dasselbe zu wiederholten Malen mit Äther aus. Zur weiteren Reinigung unterzog ich den ätherischen Auszug zunächst einer Behandlung mit einer wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium. Die hierbei entstandene Doppelverbindung zerlegte ich alsdann durch Einleiten von Wasser dämpfen, nahm das in Freiheit gesetzte Piperonal mit Äther auf und liefs die ätherische Lösung verdunsten. Es hinterblieben hierbei einige kleine ölige Tröpfchen, welche stark nach Piperonal rochen und erst nach einigen Tagen zu einer krystallinischen, bei 35° schmelzenden weifsen Masse erstarrten. Damit war der erste Anhalt für das Vorhandensein von Safrol im Sternanisöl gegeben. Die geringe Ausbeute an Piperonal durfte umsoweniger befremden, als Poleck und Schiff bei der Oxydation reinen Safrols mittels Permanganat auch nur eine Ausbeute von 4 Proz. Piperonylsäure und von sehr geringen Mengen Piperonal erzielten. Der Destillationsrückstand wurde in der oben angegebenen Weise verarbeitet, und ergab die Untersuchung des käsigen Niederschlages auch hier nur das Vorhandensein von Anissäure.

Um nun eine endgültige Trennung des Anethols von dem vorhandenen Safrol zu erzielen, untersuchte ich zunächst das Verhalten reinen Safrols, welches mir aus der Sammlung des Instituts gütigst überlassen wurde, gegen konzentrierte Jodjodkaliumlösung. Anethol geht bei der Behandlung mit Jodjodkaliumlösung nach den Angaben von Will und Rhodius[1] in Anisoin über, während Safrol dadurch nicht verändert wurde. Sobald ich mich hiervon überzeugt hatte, behandelte ich 30 g der Fraktion 224° bis 229° mit einem reichlichen Überschufs von Jodjodkaliumlösung, wodurch das ätherische Öl nach kurzem Schütteln in eine harzartige Masse verwandelt wurde, welche sich zu einem Klumpen zusammenballte. Die überschüssig angewandte Jodlösung wurde hiervon abgegossen, der Harzklumpen noch mehrere Male mit Wasser abgespült und dann in Äther gelöst. Die ätherische Lösung entfärbte ich durch Zusatz einiger Tropfen volumetrischer Natriumthiosulfatlösung und trennte sie dann durch einen Scheidetrichter von den geringen Mengen ihr noch anhaftenden Wassers. Nunmehr fügte ich zu der ätherischen Lösung so lange

[1] Annalen f. Chemie u. Pharm., 6, p. 230.

Petroleumäther hinzu, als noch ein weifser Niederschlag entstand. Dann gofs ich die ätherische Flüssigkeit ab, löste den Rückstand nochmals in Äther und fällte ihn dann wieder mit Petroleumäther aus.

Da die Bildungsweise dieses harzartigen Rückstandes sowie seine leichte Löslichkeit in Äther und Eisessig genau den in der Litteratur vorhandenen Angaben über das Anisoin entsprachen, so konnte von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen werden. Die vereinigten, von diesem Rückstand abgegossenen ätherischen Lösungen wurden durch Destillation vom Äther, bezw. Petroleumäther befreit und der hinterbleibende Rückstand von 1,0 bis 2,0 g ätherischen Öles mit heifsem Wasser aufgenommen. Diese wässerige Lösung versetzte ich so lange mit einer im Verhältnis von 1:40 hergestellten Permanganatlösung, als noch Entfärbung der letzteren eintrat. Hierauf wurde filtriert, das gebildete Mangansuperoxd noch mehrfach mit heifsem Wasser ausgezogen, Filtrat und Waschwasser vereinigt und hierauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Destillat roch angenehm nach Piperonal, zeigte auf seiner Oberfläche ölige Tröpfchen, welche erst nach einiger Zeit zu Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 35 bis 36° erstarrten, enthielt also allem Anschein nach wiederum den Aldehyd der Piperonylsäure. Ich schüttelte daher das Destillat zu wiederholten Malen mit Äther aus, destillierte den Äther von den vereinigten Auszügen ab und behandelte den Rückstand nun wiederum mit Kaliumpermanganat, um das Piperonal in die weit besser charakterisierte Piperonylsäure überzuführen.

Leider führte dieser Versuch zu keinem endgültigen Resultat, da die Oxydation eine zu weitgehende war und ich nicht einmal so viel freie Säure gewann, um eine Schmelzpunktbestimmung vornehmen zu können.

Da durch diese Versuche die bei 224° bis 229° übergegangenen Anteile des ätherischen Öles fast volltändig aufgebraucht waren, so unternahm ich es, eine neue Quantität reinen ätherischen Sternanisöles wenigstens annähernd mit Hilfe der Winterkälte in ihre Bestandteile zu zerlegen.

Während Safrol bereits bei + 8° C. schmilzt, geht Anethol erst bei + 20° C. aus dem festen in den flüssigen Zustand über. Ich setzte daher das in einem Becherglase befindliche Öl zunächst einer Temperatur von 0° aus, wodurch es in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Nunmehr erwärmte ich das Gefäfs unter häufigem Durch-

arbeiten seines Inhalts vorsichtig bis auf 10°, bei welcher Temperatur sich ein Teil des Krystallbreis bereits wieder verflüssigte. Durch kräftiges Absaugen mit Hilfe der Luftpumpe trennte ich diesen flüssig gewordenen Anteil von dem festeren Rückstande. Letzterer wurde geschmolzen und dann nochmals der gleichen Behandlung unterzogen. Die hierbei gewonnenen, leicht schmelzenden Anteile wurden mit den zuerst erhaltenen vereinigt, nochmals durch Ausfrierenlassen und darauf folgende Erwärmung auf + 10° von dem noch vorhandenen Anethol möglichst getrennt und dann der Behandlung mit Jodjodkalium unterworfen. Hierbei fand diesmal nur in ganz geringem Grade die Bildung von Anisoin statt, ich mufste also annehmen, in dem davon getrennten Rest des ätherischen Öles eine beträchtliche Menge von Safrol zu finden. Leider wurde diese Annahme nicht durch die Analyse bestätigt, denn nach mehrfacher Rektifikation aus Siedekölbchen gaben die vorgenommenen Verbrennungen der bei 224 bis 226° aufgefundenen Anteile nachstehende Resultate:

0,1765 g Substanz gaben 0,1325 H_2O und 0,5274 CO_2 bezw. 8,32 Proz. H und 81,49 Proz. C.

0,1331 g Substanz gaben 0,0990 H_2O und 0,3963 CO_2 bezw. 8,34 Proz. H und 81,22 Proz. C.

Sonach wurden gefunden:

	I.	II.
H	8,32	8,34 Proz.
C	81,49	81,22 „

Die Formel des Anethols, $C_{10}H_{12}O$, verlangt

H 8,10 C 81,08 O 10,82 Proz.

Sonach hatte die der Verbrennung unterzogene, wasserhelle und stark lichtbrechende Substanz nahezu aus reinem Anethol bestanden. Die Frage, weshalb diesmal die Bildung von Anisoin nur in so geringem Grade vor sich gegangen war, vermag ich zur Zeit noch nicht zu beantworten, doch hoffe ich, durch fortgesetzte Versuche später auch hierüber Aufschlufs zu erlangen. Immerhin erscheint die Gegenwart des Safrols in dem Sternanisöl durch die Bildung des bei 35 bis 36° C. schmelzenden und auch durch seine sonstigen Eigenschaften mit Piperonal identifizierten Oxydationsproduktes sehr wahrscheinlich gemacht zu sein.

II. Fettes Öl.

Da die Bestimmung der in den Früchten von *Illicium anisatum* vorkommenden fetten Öle für die Praxis wenig oder gar keinen Wert

hatte, so beschränkte ich mich darauf, das Vorhandensein von Cholesterin und eventuell auch Cholin qualitativ nachzuweisen. Ich verseifte daher zunächst das aus den Früchten durch Ausziehen mit Benzin gewonnene fette Öl mit alkoholischer Natronlauge und dampfte die gebildete Seife zur Trockne ein.

Ein Teil dieser Seife wurde mit salpetersaurem und kohlensaurem Kalium zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert und dann filtriert. Auf Zusatz von molybdänsaurem Ammon entstand in dem Filtrat ein ziemlich bedeutender Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon. Hieraus glaubte ich nach den Angaben von Heckel und Schlagdenhauffen[1] auf das Vorhandensein von Lecithin schliefsen zu müssen. Da es mir indes nicht gelungen ist, den wesentlichsten Bestandteil des Lecithins, das Cholin, zu isolieren, so dürfte das Eintreten der Phosphorsäurereaktion wohl auf das Vorhandensein von Nuklëin zurückzuführen sein.

Ein weiterer Teil der Seife wurde durch heifses Wasser gelöst und dann mit Bleiacetat versetzt. Den entstandenen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter, wusch ihn mit heifsem Wasser nach und trocknete ihn dann bei mäfsiger Wärme. Das trockene Pulver behandelte ich zunächst mit etwas Äther, in welchen eine beträchtliche Menge eines Bleisalzes überging, was für das Vorhandensein von Trioleïnsäureglycerylester in den Früchten von *Illicium anisatum* spricht.

Durch weiteres Ausziehen eines anderen Teiles der Bleisalze mit kochendem Alkohol von 70 bis 80 Proz. erhielt ich eine allerdings noch etwas gefärbte Lösung. Dieselbe ergab indes in so deutlicher Weise die bekannte Cholesterinreaktion mit Chloroform und Schwefelsäure, dafs von einem weiteren Nachweis dieses Körpers Abstand genommen werden konnte.

III. Extrakt.

a) Protocatechusäure.

Kocht man die durch Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Ausziehen mit Petroleumäther von ätherischem Öl befreiten Früchte des Sternanis mit Wasser und trennt dann die mit Extraktivstoffen gesättigte wässerige Lösung durch Kolieren und Pressen vom Rückstande, so erhält man eine milchige, braune Flüssigkeit. Dieselbe läfst sich auch nach

[1] Pharm. Centralh., 1887, p. 102.

nochmaligem Aufkochen nur sehr schwer filtrieren, und mufste ich mich daher damit begnügen, sie mehrere Male durch einen Kolierbeutel gehen zu lassen, ohne jedoch hierdurch ein völlig klares Filtrat erzielen zu können. Auf dem Wasserbade eingeengt, hinterläfst sie ein angenehm, fast wie Pflaumenmus riechendes Extrakt von stark saurem Geschmack. Fügt man zu dem noch dünnflüssigen Extrakt starken Alkohol und erwärmt einige Zeit am Rückflufskühler, so erhält man einen alkoholischen, von Pektin- und Eiweifsstoffen fast freien Auszug. Letzterer läfst sich nach dem Erkalten leicht von dem zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrenden Rückstande durch Filtration trennen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Eindampfen des Extraktes zur Trockne wurde dasselbe mit einer geringen Menge Alkohols erwärmt, die so erzielte Lösung nach dem Erkalten mit der fünffachen Menge Äther übergossen und mehrere Tage stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich ein dunkel gefärbter Bodensatz gebildet, der grofse Ähnlichkeit mit dem zeigte, welchen ich bei der Behandlung des wässerigen Extraktes mit Alkohol erzielte und daher mit diesem vereinigt wurde. Die durch Abgiefsen, bezw. Filtration davon getrennte ätherische Lösung hinterliefs nach dem Abdestillieren des Äthers einen hellbraunen, leicht zerreiblichen Rückstand. Dieser wurde zunächst nach den Angaben von Eijkman mit Chloroform ausgeschüttelt, in welches jedoch neben einer sehr geringen Menge von Extraktivstoffen hauptsächlich nur fettes Öl überging, weshalb von der weiteren Untersuchung dieses Auszuges Abstand genommen wurde.

Um die weiteren Bestandteile des ätherischen Auszuges festzustellen, vor allem aber zu ermitteln, ob in den Früchten von *Illicium anisatum*, ebenso wie in denen von *Illicium religiosum*, Protocatechusäure vorkomme, schüttelte ich den nach der Behandlung mit Chloroform verbliebenen Rückstand wiederholt mit Äther aus. Die vereinigten Auszüge wurden durch Destillation vom Äther befreit, der Rückstand mit wenig Alkohol aus der Retorte gespült und diese Lösung auf einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung überlassen. Vom Rande aus fortschreitend schossen bald kleine Nadeln von bräunlicher Färbung an, deren wässerige Lösung auf Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung eine bläulich-grüne Färbung annahm, die auf Zusatz von Ätzkali in violettrot überging. Behufs Reinigung wurden die erhaltenen Krystallnadeln in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiacetat versetzt, der erhaltene Niederschlag zunächst gesammelt und ausgewaschen, dann in warmem Wasser

suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Da die von dem ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrierte Lösung immer noch gefärbt erschien, so wurde zunächst der Schwefelwasserstoff durch Einleiten eines kräftigen Luftstromes entfernt und dann eine nochmalige Fällung, in gleicher Weise wie zuvor, vorgenommen. Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem entbleiten Filtrat wurde dasselbe auf ein kleines Volumen eingeengt und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Nunmehr hinterliefs der Äther beim Verdunsten nur noch ganz schwach gefärbte Krystallnadeln, welche die oben angegebene Reaktion in noch deutlicherer Weise lieferten. Dieselben waren wenig löslich in kaltem Wasser und Chloroform, leicht löslich dagegen in heifsem Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther; sie schmolzen, bei 100° getrocknet, glatt bei 199°. Da die wässerige Lösung aufserdem ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung reduzierte, so waren bereits Anhaltspunkte genug für die Identität der gefundenen Säure mit Protocatechusäure gegeben. Um mich jedoch weiter von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen, wurde der Rest der Krystallnadeln fein zerrieben, bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann davon eine Verbrennung mit Kupferoxyd ausgeführt.

0,2748 g wasserfreie Säure gaben 0,5478 CO_2 und 0,1026 H_2O.

Gefunden:		Berechnet:	
C	54,37	C	54,54
H	4,14	H	3,89
O	41,49	O	41,57

Somit war der Beweis geliefert, dafs in dem wässerigen Auszuge der Sternanisfrüchte, ebenso wie in dem der Shikimifrüchte, Protocatechusäure vorkommt.

Auch aus demjenigen Teil des wässerigen Auszuges der Sternanisfrüchte, welcher durch die Behandlung mit Alkohol als Gallerte abgeschieden wurde, gelang es, nach dem Wiederauflösen desselben in Wasser, durch Zusatz von Bleizuckerlösung eine weitere Menge von Protocatechusäure zu isolieren. Dagegen blieben meine Bemühungen, in diesem Niederschlage Anissäure, bezw. die in der Meifsner'schen Zusammenstellung erwähnte Oxalsäure nachzuweisen, erfolglos.

b) Shikiminsäure.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, war es Eijkman gelungen, in den Früchten von *Illicium religiosum*, ebenso wie in denen

von *Illicium anisatum*, eine bis dahin unbekannte Säure aufzufinden, welche er mit dem Namen Shikiminsäure belegte. Diese Säure ist nach den Angaben Eijkman's hauptsächlich in demjenigen Teile des wässerigen Auszuges enthalten, welcher durch Zusatz von Alkohol als Gallerte abgeschieden wird. Aufserdem findet sie sich auch in dem, nach der Ausschüttelung mit Äther, hinterbleibenden Rest des alkoholischen Auszuges. Kocht man den letzteren zu wiederholten Malen mit Alkohol von 85 bis 90° aus, so gehen die weniger reinen Anteile der Shikiminsäure in Lösung, während der zurückbleibende, fast weifse aus reiner Säure bestehende Anteil durch Behandlung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in chemischer Reinheit erhalten werden kann.

Was die Gewinnung dieser Säure aus dem durch Alkohol ausgefällten Anteil des wässerigen Extraktes der Früchte von *Illicium anisatum* anlangt, so versuchte ich, dieselbe zunächst nach dem Verfahren von Eijkman durch Sättigung mit Calciumkarbonat, bezw. Bleioxyd zu realisieren. Beide Verfahren lieferten indes kein befriedigendes Resultat, weshalb ich schliefslich folgenden Weg einschlug, der ein chemisch reines Produkt lieferte.

Das Extrakt wurde in einer genügenden Menge heifsen Wassers gelöst und dann zu dieser Lösung, unter kräftigem Umrühren, so lange Bleizuckerlösung hinzugefügt, bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Bleiacetat keinen Niederschlag mehr fallen liefs. Nunmehr wurde der ziemlich voluminöse Niederschlag durch Kolieren und Pressen fast völlig von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt, letztere mit Ammoniak genau neutralisiert und nun so lange mit Bleiessig versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Diese Fällung besteht fast nur aus shikiminsaurem Blei und ist bedeutend heller gefärbt als die zuerst erhaltene. Sie wurde zunächst durch Abgiefsen, zuletzt durch Absaugen mit Hilfe der Wasserluftpumpe möglichst von dem überschüssig angewandten Bleiessig getrennt. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde der Niederschlag in einer genügenden Menge warmen Wassers fein verteilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung von Shikiminsäure wurde nun zur Trockne eingedampft, um etwa vorhandene Essigsäure zu verjagen, dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Baryumkarbonat in der Siedehitze gesättigt. Da die filtrierte Lösung von shikiminsaurem Baryum noch ziemlich stark gefärbt war, so versetzte

ich sie mit etwas Bleizuckerlösung und leitete alsdann Schwefelwasserstoff ein. Durch das gebildete Schwefelblei war die Hauptmenge von färbenden Stoffen bereits mit zu Boden gerissen worden, so dafs ich die davon abfiltrierte Lösung mit einer geringen Menge Tierkohle leicht völlig entfärben konnte. Nunmehr wurde die wiederum filtrierte Lösung erwärmt und mit einer eben zur Ausfällung des Baryts hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt. Die von dem gebildeten Baryumsulfat abfiltrierte Lösung von Shikiminsäure hinterliefs beim Abdampfen ein völlig reines Präparat.

In diesem Zustande stellt die Säure ein weifses, krystallinisches Pulver dar, welches, mit wenig Wasser zum Sirup angerührt und dann über Schwefelsäure gestellt, zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle schmolzen, in Übereinstimmung mit den Angaben Eijkman's, glatt bei 183 bis 184° C., ohne einen Verlust an Krystallwasser zu erleiden.

Die mir von Herrn Professor Eijkman zu Beginn meiner Arbeit gütigst zur Verfügung gestellte Probe der Säure ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgendes Resultat:

0,2015 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten: 0,3554 CO_2 und 0,1044 H_2O.

Eine späterhin mit selbstdargestellter Säure ausgeführte Verbrennung ergab für 0,2133 g Substanz: 0,3725 CO_2 und 0,1134 H_2O.

	I.	II.	$C_7H_{10}O_5$
C	48,1	48,08	48,27 Proz.
H	5,75	5,97	5,75 „
O	—	—	45,98 „

Die gefundenen Resultate stimmen sonach sehr gut mit der von Eijkman aufgestellten Formel überein.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit obiger Formel wie für den einbasischen Charakter der Säure wurde dadurch erbracht, dafs 0,1756 g der bei 100° getrockneten Substanz in Wasser gelöst, unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator, mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge titriert wurden. Es wurden 10,1 ccm verbraucht; da jedes Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalkalilauge nach obiger Formel 0,0174 g Shikiminsäure zu binden vermag, so wurden $10{,}10 \times 0{,}0174 = 0{,}1740 + 0{,}00174 = 0{,}1757$ g Shikiminsäure gefunden, was unter Berücksichtigung des zur Erzeugung der Rotfärbung erforderlichen Überschusses von 0,05 ccm Alkali als ein sehr günstiges Resultat angesehen werden mufs.

Shikiminsaures Calcium. Da es mir nicht gelingen wollte, behufs weiterer Charakterisierung der Shikiminsäure, das von Eijkma

dargestellte Silbersalz der Shikiminsäure darzustellen, so wandte ich mich der Darstellung der Salze der alkalischen Erdmetalle, in erster Linie des Kalksalzes, zu. Zu diesem Zweck sättigte ich einen Teil der Säure mit frisch bereiteter Kalkmilch. Um einen etwaigen Überschufs an Kalk zu entfernen, leitete ich in der Siedehitze Kohlensäure in die Lösung ein und filtrierte dann. Sobald durch Eindampfen eine hinreichende Konzentration erzielt war, stellte ich die Lösung über Schwefelsäure zur Krystallisation beiseite; bereits nach einigen Tagen schieden sich blumenkohlartige Krystallgebilde aus. Nachdem eine genügende Ausbeute erzielt war, zerdrückte ich die gebildeten Krystalle, sammelte dieselben auf einem Filter, wusch mit wenig Wasser und Alkohol nach und prefste sie zwischen Fliefspapier. Mit der lufttrockenen Substanz wurden zunächst einige Wasserbestimmungen bei 105 bis 110° ausgeführt.

Es verloren: 0,2566 g Substanz 0,0548 g H_2O = 21,35 Proz., 0,2100 g Substanz 0,0456 g H_2O = 21,71 Proz.

	Gefunden	
	I.	II.
H_2O	21,35 Proz.	21,71 Proz.

Der Formel $(C_7H_9O_5)_2Ca + 6H_2O$ entsprechen 21,86 Proz. H_2O.

Bei hierauf folgendem Glühen im Gebläse bis zum konstanten Gewicht hinterblieben ad I 0,0309 CaO, ad II 0,0247 CaO.

Auf wasserfreies Salz berechnet, entspricht dies einem Gehalte von 10,73 Proz. Ca, bezw. 10,90 Proz. Ca, während die Formel $(C_7H_9O_5)_2Ca$ einen Gehalt von 10,36 Proz. verlangt. Sonach dürfte dem Calciumsalz der Shikiminsäure die Formel $(C_7H_9O_5)_2Ca + 6H_2O$ zukommen.

Shikiminsaures Strontium. Eine genügende Menge der Säure wurde in heifsem Wasser gelöst und mit Strontiumkarbonat gesättigt, die filtrierte Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und bis zur bleibenden Trübung mit Alkohol versetzt. Bereits nach 24 Stunden hatten sich warzenförmige Krystalle bis zur Gröfse einer halben Erbse abgeschieden, welche auf der abgeplatteten Seite eine völlig strahlige Struktur zeigten, während die gewölbte Oberseite gänzlich glatt erschien. Zerrieben stellten die Krystalle ein weifses Pulver dar, welches zur Analyse verwandt werden konnte. Zunächst wurden mehrere Wasserbestimmungen durch Trocknen bei 105 bis 110° ausgeführt. Dabei ergaben:

0,4804 g Substanz 0,0396 H_2O = 8,24 Proz., 0,2358 g Substanz 0,0194 H_2O = 8,22 Proz., 0,2024 g Substanz 0,0158 H_2O = 7,8 Proz.

Im Mittel wurden gefunden 8,02 Proz.

Berechnet für $(C_7H_9O_5)_2Sr + 2H_2O$ 7,06 Proz.
„ „ $(C_7H_9O_5)_2Sr + 3H_2O$ 11,26 „

Demnach dürfte die erstere Formel wohl die richtigere sein, da auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren der Wassergehalt immer in gleicher Höhe gefunden wurde.

Die ausgeführten Strontiumbestimmungen ergaben für die bei 105° getrocknete Substanz nachstehende Resultate:

0,2358 g Substanz gaben 0,0992 $SrSO_4$, 0,3853 g Substanz gaben 0,1670 $SrSO_4$.

	Gefunden		
	I.	II.	im Mittel
Sr	20,06 Proz.	20,69 Proz.	20,37 Proz.

Die Formel $(C_7H_9O_5)_2Sr$ verlangt 20,18 Proz. Sonach käme dem shikiminsauren Strontium die Formel zu: $(C_7H_9O_5)_2Sr + 2H_2O$.

Shikiminsaures Baryum. Nachdem sich die Lösung des Baryumsalzes so vorzüglich bei der Gewinnung der freien Säure bewährt hatte, versuchte ich, dieselbe durch Einengen in den krystallinischen Zustand überzuführen. Indefs sind meine bezüglichen Versuche zur Zeit noch nicht von Erfolg gekrönt gewesen. Dampft man nämlich die durch Schwefelblei und Tierkohle völlig entfärbte Lösung auf ein kleines Volumen ein und stellt sie dann über Schwefelsäure beiseite, so hinterbleibt schliefslich ein hellbrauner Sirup, der keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Versetzt man dagegen die ziemlich konzentrierte Lösung mit Alkohol bis zur stark milchigen Trübung, dann scheiden sich nach längerem Stehen nur Flocken aus, welche im Wasser leicht löslich sind und in der davon abfiltrierten Lösung auf weiteren Alkoholzusatz von neuem entstehen.

Vergleicht man die Formel der Shikiminsäure, $C_7H_{10}O_5$, mit der der Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, so findet man, dafs sie sich von letzterer nur durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser unterscheidet. Es erschien daher interessant, erstens den Versuch zu machen, die Shikiminsäure in Chinasäure überzuführen und zweitens ihr Verhalten bei der Oxydation und Reduktion mit dem der Chinasäure in Parallele zu stellen.

Versuche der Überführung der Shikiminsäure in Chinasäure.

0,4 g der Säure wurden in 150 ccm Wasser gelöst und in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr drei Stunden lang gekocht. Hierauf wurde die Lösung genau mit Kalilauge neutralisiert und zur Trockne verdampft. Die Hälfte des Rückstandes wurde mit 0,8 g Braunstein gemischt, in einen Reagiercylinder gegeben und mit einigen Tropfen 50proz. Schwefel-

säure befeuchtet. Nun verband ich den Reagiercylinder in geeigneter Weise mit einer Vorlage und leitete dann die Destillation durch langsames Erwärmen ein. Sobald das anfangs sehr heftige Schäumen aufgehört hatte, traten weifse Nebel auf, welche von dem in der Vorlage befindlichen Wasser mit schwach-gelblicher Färbung aufgenommen wurden. Nach und nach verdichteten sich dieselben auch bereits in dem Verbindungsrohr zu gelblichen Tröpfchen, nirgends jedoch konnten die charakteristischen gelben Krystalle von Chinon beobachtet werden. Sobald die Destillation beendet war, zog ich den Rückstand noch mit heifsem Wasser aus. Filtriert, zeigte auch dieser Auszug, ebenso wie das Destillat, einen an schweflige Säure, nicht aber an Jod erinnernden Geruch. Ich vereinigte daher beide Flüssigkeiten und schüttelte dieselben mit Äther aus, welcher indefs beim Verdunsten ebenfalls keine Chinonkrystalle hinterliefs.

Da auch ein zweiter mit dem Rest des Kalisalzes unter gleichen Verhältnissen ausgeführter Versuch dieselben negativen Resultate ergeben hatte, so kann wohl angenommen werden, dafs auf diesem Wege eine Überführung der Shikiminsäure in Chinasäure nicht möglich ist.

0,5 g shikiminsaurer Kalk wurden daher mit einem Überschufs von frisch bereiteter Kalkmilch und ca. 70 ccm Wasser drei Stunden lang in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr erhitzt. Dann wurde heifs filtriert und aus dem heifsen Filtrat das noch in Lösung befindliche Calciumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Die nochmals filtrierte Lösung wurde nun auf ein kleines Volumen eingeengt und über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Obwohl die sich bildenden Krystalle bereits in ihrer Bildungsweise wie in der Gruppierung eine grofse Ähnlichkeit mit denen von shikiminsaurem Calcium zeigten, prefste ich sie doch zwischen Fliefspapier und unterwarf sie dann der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure. Da auch hierbei keine Spur von Chinon in dem Destillationsprodukt zu finden war, so mufste der Versuch, die Shikiminsäure durch Kochen mit Kalkmilch in Chinasäure überzuführen, als erfolglos angesehen werden.

Einwirkung von Jodwasserstoff in statu nasc. auf Shikiminsäure.

Lautemann[1] berichtet, dafs bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinasäure als Endprodukt dieser Reaktion Benzoesäure

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. 125, p. 9.

entstehe. Um zu erforschen, ob die um ein Molekül Wasser ärmere Shikiminsäure unter gleichen Bedingungen dasselbe Endprodukt liefere, verfuhr ich in folgender Weise.

In einer, nach den Angaben Lautemann's zuvor mit Kohlensäure gefüllte Retorte wurden 15,24 g fein zerriebenes Jod eingetragen und dann allmählich 2 g Stangenphosphor in kleinen Stücken hinzugefügt. Sobald die Bildung von Phosphortrijodid beendet war, wurde eine Lösung von 2,46 g Shikiminsäure in der eben genügenden Menge Wasser eingetragen und die Mischung unter Vorlage von etwas Wasser destilliert. Anfangs gingen geringe Mengen nicht gebundenen Jods über, dann aber färbte sich die vorher braunrote Flüssigkeit weingelb und die übergehenden Dämpfe verdichteten sich bereits im Retortenhalse zu einem nur schwach gefärbten Krystallbrei. Nach dem Erkalten erschien der Rückstand in der Retorte als eine fettartige Masse, die sich in heifsem Wasser bis auf einen geringen Rückstand von amorphem Phosphor ebenso klar auflöste, wie der im Retortenhalse befindliche Krystallbrei. Die filtrierten Lösungen beider wurden mit der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit vereinigt, mit Kalilauge neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich jetzt sofort ein weifser flockiger Niederschlag ab, der bei der wiederholten Behandlung der salzsauren Flüssigkeit mit Äther vollständig in letzteren überging. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch Destillation vom Äther befreit, der Rückstand mit etwas Alkohol aufgenommen und nun nach dem Vorgange von Lautemann mit Calciumkarbonat neutralisiert. Die hierdurch gewonnene Lösung des neutralen Kalksalzes wurde filtriert, auf ein kleines Volumen eingeengt und das sich ausscheidende Kalksalz noch durch zweimaliges Umkrystallisieren gereinigt. Nunmehr zerlegte ich einen Teil des Kalksalzes durch Zusatz von Salzsäure, schüttelte die Lösung mit Äther aus und überliefs die ätherischen Auszüge auf einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung. Nachdem der Rückstand noch einer zweimaligen Sublimation zwischen Uhrgläsern bei der Temperatur des Wasserbades unterworfen war, erhielt ich seidenglänzende, ziemlich lange, weifse Nadeln, welche glatt bei 120° schmolzen, während dieselben nach der ersten Sublimation noch einen um einige Grade tiefer liegenden Schmelzpunkt gezeigt hatten. Die Krystalle waren in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem Wasser und Alkohol sowie in Äther löslich. Da ich mich durch eine vorgenommene Destillation mit Wasserdämpfen auch

von der leichten Flüchtigkeit der Säure mit Wasserdämpfen überzeugt hatte, so waren bereits Anhaltspunkte genug dafür gegeben, dafs die Shikiminsäure, ebenso wie die Chinasäure, bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure im Entstehungsmomente in Benzoesäure übergeht. Um indefs noch einen weiteren Beweis hierfür zu erbringen, versetzte ich den Rest der Lösung des Kalksalzes mit Silbernitrat, bis kein Niederschlag mehr entstand, sammelte den schwach gelblich gefärbten, am Licht rasch dunkler werdenden Niederschlag auf einem kleinem Filter und wusch denselben mit wenig kaltem Wasser aus. Eine von dem bei 100° getrockneten Salz ausgeführte Silberbestimmung ergab für 0,2387 Substanz 0,1123 met. Silber, was einem Gehalt von 47,04 Proz. entspricht.

Gefunden:	Berechnet:
47,04 Proz.	47,16 Proz.

Da auch dieses Resultat mit der Formel des benzoesauren Silbers sehr gut übereinstimmt, so ist wohl die Behauptung gerechtfertigt, dafs Shikiminsäure, ebenso wie die um ein Molekül Wasser reichere Chinasäure, durch Jodwasserstoff in Benzoesäure verwandelt wird.

Verhalten der Shikiminsäure bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure.

Wie Stenhouse[1] zuerst nachgewiesen hat, liefert Chinasäure bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon, weshalb ich mich dieser Reaktion auch bei den oben erwähnten Versuchen der Überführung von Shikiminsäure in Chinasäure, allerdings mit negativem Erfolge, bediente. Da indefs immerhin die Möglichkeit vorlag, dafs diese ungünstigen Resultate durch das lange Kochen bezw. die vorherige Einwirkung von Kalkmilch auf die Shikiminsäure veranlafst seien, so wurde noch eine Oxydation reiner Shikiminsäure unter gleichen Bedingungen vorgenommen. Das Destillat zeigte jedoch genau denselben, an schwefelige Säure, nicht aber an Jod erinnernden Geruch, wie bei den oben geschilderten Versuchen. Ebenso konnten weder in dem Retortenhalse, noch im Destillat gelbe Krystalle von Chinon entdeckt werden. Ebensowenig konnte in dem Destillat selbst, wie in einem ätherischen Auszuge desselben, mit neutraler Eisenchloridlösung oder Bromwasser irgend welche Reaktion hervorgerufen werden. Während

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm., 59, p. 100.

sich also bei der Einwirkung von Jodwasserstoff eine völlige Übereinstimmung zwischen dem Verhalten der beiden Säuren ergeben hatte, konnte eine gleiche Beobachtung in betreff der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure nicht gemacht werden.

Trockene Destillation des shikiminsauren Calciums.

Nachdem ich durch trockene Destillation der freien Säure bereits zu den gleichen Resultaten wie Eijkman gelangt war, welcher unter den Produkten derselben, aufser Kohlensäure, hauptsächlich Benzophenol erwähnt, entschlofs ich mich, auch das Kalksalz einer gleichen Operation zu unterziehen. Die hierbei übergehenden, brenzlich riechenden Dämpfe wurden in Wasser aufgefangen und ein Teil der wässerigen Lösung zunächst mit Eisenchlorid geprüft. Da hierdurch eine, wenn auch rasch wieder verschwindende, grünblaue Färbung hervorgerufen wurde, so mufste auf die Gegenwart einer phenolartigen Verbindung geschlossen werden. Die Richtigkeit dieses Schlusses wurde noch durch folgende Reaktionen erhärtet.

Einige Tropfen des Destillats, mit Bromwasser auf einem Objektträger zusammengebracht, gaben nach kurzer Zeit die charakteristischen, mikroskopisch kleinen Krystalle von Tribromphenol.

Eine weitere Probe des Destillats mit einem Drittteil ihres Volumens an salpetersaurer Quecksilberoxydullösung versetzt und dann gekocht, färbte sich auf Zusatz eines Tropfens von Kaliumnitritlösung rötlich.

Der Rest der Flüssigkeit mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung versetzt und dann wie bei der vorigen Reaktion behandelt, nahm eine intensive Rotfärbung an.

Das Eintreten dieser drei, gerade für Benzophenol charakteristischen Reaktionen beweist somit, in Übereinstimmung mit den Angaben Eijkman's, dafs unter den Produkten der trockenen Destillation des Kalksalzes der Shikiminsäure, ebenso wie unter denen der freien Säure, Benzophenol vertreten ist.

Vorstehende Untersuchungen bestätigen im vollsten Umfange die bereits von Eijkman aufgestellte Behauptung, dafs die Shikiminsäure, ebenso wie die Chinasäure, dem Gebiete der aromatischen Verbindungen angehört. Ob dieselbe aber als ein Anhydroderivat der Chinasäure zu betrachten ist oder in gar keiner näheren Beziehung zu derselben steht, dürfte erst durch Darstellung der Acetylverbindung zu ermitteln sein, wozu ich aus Mangel an Material nicht mehr schreiten konnte.

c) Zucker.

Während Meifsner in seiner Analyse des Sternanis von Kohlehydraten nur solche von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$, nämlich Gummi und Stärke, aufzählt, erwähnen Husemann und Hilger[1] mit besonderem Nachdruck für *Illicium anisatum* „reich an Zucker". Da aufserdem der Geschmack der Früchte beim Zerkauen ein angenehm süfser ist, so richtete ich mein Bestreben darauf, festzustellen, ob überhaupt eine Zuckerart vorhanden sei, und gegebenen Falles, ob dieselbe aus Rohr- oder Traubenzucker bestände. Umsomehr mufste es mich befremden, in dem wässerigen Extrakt nach Behandlung desselben mit neutralem, wie basisch-essigsaurem Blei und Entfernung des Überschusses an beiden Reagentien aus dem Filtrat mittels Schwefelwasserstoff, keine Spur von irgend welchem krystallisationsfähigem Zucker, ja nicht einmal einen süfsen Geschmack auffinden zu können.

Da ich indefs annahm, dafs dieser Mifserfolg einzig und allein der vielfachen Einwirkung von Blei, Schwetelwasserstoff und Ammoniak zuzuschreiben sei, so entschlofs ich mich, das von Schultze[2] mit so vielem Erfolg zum Nachweis von Rohrzucker eingeschlagene Verfahren zu befolgen.

Zu diesem Zweck wurden 400,0 Sternanis grob gepulvert und nach und nach mit 3 l Weingeist von 90 Proz. Tr. durch Digestion am Rückflufskühler erschöpft. Die vereinigten Auszüge wurden erkalten gelassen und dann filtriert. Das Filtrat engte ich zunächst durch Abdampfen auf ungefähr 1,5 l ein und erhitzte es dann in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr auf dem Wasserbade zum Sieden. Sobald dieses Ziel erreicht war, fügte ich nach und nach eine heifsgesättigte Lösung von ca. 40,0 Strontiumhydroxyd in Wasser hinzu und erhielt die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde im Sieden. Bald trat die Abscheidung eines flockigen, dunkelgefärbten Niederschlages (I) ein, den ich erst durch Kolieren von der Flüssigkeit (F_1) trennte, dann aber durch Pressen zwischen Fliefspapier möglichst von der anhaftenden Mutterlauge befreite. Hierauf bereitete ich in einer Schale eine heifsgesättigte, wässerige Lösung von Strontiumhydroxyd, trug in diese jenen Niederschlag ein, kochte wiederum eine halbe Stunde und filtrierte dann noch heifs. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand, welcher

[1] Pflanzenstoffe von Husemann und Hilger, Berlin. 1882, p. 601.
[2] E. Schultze: Landwirtschaftl. Versuchsstat. 1887, p. 408.

eventuell aus fast reinem Strontiumsaccharat bestehen mufste, wurde ausgewaschen, in viel heifsem Wasser suspendiert und durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze zerlegt. Die von dem abgeschiedenem Strontiumkarbonat getrennte Flüssigkeit hinterliefs beim Eindampfen nur einen unbedeutenden Rückstand, der bitter, aber nicht im mindesten süfs schmeckte.

Von der Annahme ausgehend, dafs dieses negative Resultat vielleicht dadurch veranlafst sei, dafs das Strontiumsaccharat wegen Mangels an Alkohol gar nicht zur Abscheidung gelangt sei, wandte ich mich der Kolatur (F_1) zu. Nachdem ich dieselbe noch mit einem halben Liter Spiritus versetzt hatte, ohne dadurch eine Abscheidung zu erzielen, erhitzte ich sie von neuem zum Sieden und trug wiederum eine heifsgesättigte Lösung von Strontiumhydroxyd ein. Jetzt schied sich sehr rasch ein sandiger, schwachgelb gefärbter Niederschlag ab, der nach halbstündigem Kochen noch heifs auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wurde. Filtrat und Waschwasser (F_2) wurden für weitere Verarbeitung beiseite gestellt. Der Niederschlag, in der oben geschilderten Weise verarbeitet, hinterliefs fast gar keinen Rückstand, bestand somit wohl nur aus Strontiumhydroxyd. Um mich auch zu überzeugen, dafs auch das zuletzt erhaltene Filtrat (F_2) frei von Zucker sei, dampfte ich dasselbe zunächst auf ein kleines Volumen ein und befreite es dann durch Einleiten von Kohlensäure von dem nicht an organische Säuren gebundenen Strontiumhydroxyd. Durch Filtration trennte ich die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Strontiumkarbonat und dampfte dieselbe auf ein kleines Volumen ein. Durch Zusatz von absolutem Alkohol brachte ich die Strontiumsalze organischer Säuren zur Fällung und filtrierte von diesen ab; auch in diesem Filtrat konnte ich jedoch ebenfalls keinen Zucker nachweisen. Somit war der Beweis erbracht, dafs in den Früchten von *Illicium anisatum* Rohrzucker nicht vorkommt.

Um weiter für meine Vermutung, dafs der süfse Geschmack der Früchte allein dem ätherischen Öl zukomme, den Beweis zu erbringen, schlug ich folgenden Weg ein.

Je 20,0 g Sternanis wurden grob gepulvert und in einem Soxhletschen Extraktionsapparate mit Petroleumäther vollständig erschöpft. Der zurückbleidende Sternanis, welcher nur noch eine Spur ätherischen Öles enthielt, schmeckte nach dem Verdunsten des Petroleumäthers ebensowenig süfs, wie ein aus einem Teile desselben bereiteter Auszug.

Um weiter die Abwesenheit von Zucker darzuthun, erwärmte ich den Rest des Rückstandes mit stark verdünnter Salzsäure ungefähr 40 Minuten lang am Rückflufskühler. Hierauf wurde die rotbraune Flüssigkeit filtriert, das Filtrat mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure angesäuert. Mit Phenylhydracinacetatlösung versetzt, digerierte ich die Flüssigkeit alsdann mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade. Da sich jedoch weder aus der verdünnten, noch aus der durch Abdampfen eingeengten Flüssigkeit die für Glukosazon charakteristischen, gelben Krystalle abschieden, sondern nur die Bildung eines ganz geringen gelben Hauches auf der Oberfläche der Flüssigkeit beobachtet werden konnte, so kann von einem Reichtum an Rohr- oder Traubenzucker in den Früchten von *Illicium anisatum* wohl kaum die Rede sein. Letztere äufserst schwache Reaktion dürfte wohl auf eine Umwandlung der in den Früchten vorhandenen Stärke oder derselben verwandten Kohlehydrate in Zucker, bedingt durch das Erhitzen mit Salzsäure, zurückzuführen sein.

Hierdurch dürfte bewiesen sein, dafs in den Früchten von *Illicium anisatum* weder Rohr- noch Traubenzucker in irgendwie beträchtlicher Menge enthalten ist, der süfse Geschmack derselben vielmehr wohl im wesentlichen auf die Gegenwart des ätherischen Öles zurückgeführt werden mufs.

d) Stickstoffhaltige Basen.

Wie oben erwähnt, war es Eijkman gelungen, aus den entfetteten Früchten von *Illicum religiosum* eine stickstofffreie Verbindung als giftig wirkenden Bestandteil abzuscheiden. Das Vorhandensein einer gleichen oder ähnlichen Verbindung in den Früchten von *Illicium anisatum* schien indefs, trotz der Verwandtschaft mit *Illicium religiosum*, schon dadurch ausgeschlossen zu sein, dafs irgendwelche toxische Wirkungen beim Genufs von Sternanis bisher nie beobachtet wurden. Auch bei der Ausführung vorstehender Untersuchung bin ich nicht auf eine krystallisierbare Verbindung gestofsen, welche ähnlichen Charakter wie das Shikimin der Shikimifrüchte gezeigt hätte.

Dagegen sagt Flückiger in der schon citierten Abhandlung: „In beiden Formen des Sternanis scheint ein Alkaloid in höchst geringer Menge vorhanden zu sein.“ Wenn ein solches Alkaloid thatsächlich in dem Sternanis vorhanden war, so mufste es bei dem Reichtum an freien, organischen Säuren in den wässerigen Auszug mit übergegangen sein und sich in derselben Flüssigkeit finden, in der ich, allerdings

vergebens, nach Zucker gesucht hatte. Ich verdampfte daher zunächst einen Teil der genannten Flüssigkeit zur Trockne, kochte den Rückstand mit Alkohol aus und versetzte die filtrierte alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid, wodurch indefs, auch selbst nach längerem Stehen, keine Ausscheidung eintrat.

Ein weiterer Teil der auf ein kleines Volumen eingeengten Flüssigkeit wurde mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberjodid-jodkalium, eine andere nach vorherigem Ansäuern mit Schwefelsäure mit phosphomolybdänsaurem Natrium, der Rest endlich mit Phosphorwolframsäure versetzt. Da jedoch durch keine dieser sonst so empfindlichen Alkaloidreagentien ein charakteristischer Niederschlag hervorgerufen wurde, so darf wohl angenommen werden, dafs stickstoffhaltige Verbindungen alkaloidartigen Charakters in den Früchten von *Illicium anisatum* nicht vorkommen.

Zusammenstellung der Resultate.

Das ätherische Öl von *Illicium anisatum* besteht in seiner Hauptmasse aus Anethol. Aufserdem enthält dasselbe geringe Mengen von Terpenen, von Safrol, von dem Monoäthyläther des Hydrochinons, von Anissäure sowie vermutlich eine komplizierter zusammengesetzte Verbindung der aromatischen Reihe mit längerer Seitenkette, welche bei der Oxydation unter anderem Veratrumsäure und Piperonal liefert.

Das fette Öl enthält neben bedeutenden Mengen von Fett- und Ölsäureglyceriden nachweisbare Mengen von Cholesterin und Verbindungen der Phosphorsäure. Cholin konnte nicht nachgewiesen werden.

Das wässerige Extrakt enthält, aufser Protocatechusäure, die von Eijkman entdeckte Shikiminsäure. Eine Überführung dieser Säure in die nur um ein Molekül Wasser reichere Chinasäure ist bisher nicht gelungen.

Zucker kommt in irgendwie beträchtlicherer Menge in den Früchten von *Illicium anisatum* nicht vor; der süfse Geschmack derselben dürfte vielmehr im wesentlichen dem vorhandenen ätherischen Öle zuzuschreiben sein.

Stickstoffhaltige Basen konnten in dem wässerigen Extrakt nicht nachgewiesen werden.