Zusammenstellung:

MnO =	58,60 %	= MnO,CO^2 =	94,753 %.
FeO =	3,69 „	= FeO,CO^2 =	5,900 „
CaO =	0,86 „	= CaO,CO^2 =	1,490 „
CoO =	0,38 „	= CoO,CO^2 =	0,604 „
	63,53 „		102,747 „
CO^2 =	38,20 „		
	101,73 „		

Herr Assistent L. Enders erhielt aus 0,5 Grm. des lufttrockenen Minerals 0,181 Grm. CO^2 = 36,2 % CO^2; 2 Grm. Substanz lieferten 0,080 Grm. Fe^2O^3, 0,027 Grm. CaO und 0,022 Grm. $2MgO,PO^5$.

0,5 Grm. Substanz gaben 0,020 Grm. Fe^2O^3 u. 0,004 Grm. Co^6O^7. Daraus berechnen sich

FeO,CO^2 =	5,80 % =	
CaO,CO^2 =	2,41 „	
CoO,CO^2 =	1,22 „	
MgO,CO^2 =	0,83 „	
MnO,CO^2 =	89,74 „	(aus der Differenz)
	100,00 „	

Das Mittel beider Bestimmungen (wobei das kohlens. Manganoxydul aus der Differenz berechnet wurde) ist

kohlensaures	Manganoxydul	= MnO,CO^2 =	90,88 %.
„	Eisenoxydul	= FeO,CO^2 =	5,85 „
„	Kobaltoxydul	= CoO,CO^2 =	0,91 „
„	Kalk	= CaO,CO^2 =	1,95 „
„	Magnesia	= MgO,CO^2 =	0,41 „
			100,00 %.

Chemische Untersuchung der Früchte des Seidelbast's (Daphne Mezereum);

von Arthur Casselmann.*)

Die verschiedenen Arten der Gattung „Daphne," insbesondre der Seidelbast, Daphne Mezereum, sind

*) Auszug der vom Hrn. Verfasser eingesandten Inauguraldissertation zur Erlangung der Würde eines Magisters der Pharmacie. St. Petersburg, W. Nusswaldt 1870. *H. L.*

schon öfter der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Die eigenthümliche an die Wirkung von Canthariden und Crotonöl erinnernde, in allen Pflanzentheilen enthaltene scharfe Materie gab Veranlassung, ihrer chemischen Natur nachzuforschen und die näheren Eigenschaften festzustellen. Die nächste Veranlassung zu dieser Arbeit war die öftere Anfrage, ob das bei dem sog. Baunscheidt'schen Heil-Verfahren benutzte Oel nicht vielleicht das Oel der Früchte des Seidelbastes sei und ob das letztere nicht eine ähnliche Wirkung hervorbringe. Das Baunscheidt'sche Oel soll entweder eine Mischung von Ol. Crotonis mit Ol. Olivarum und Euphorbium, oder aus Ol. Crotonis und Ol. Amygdalarum, oder aus Ol. Crotonis und Ol. Lini sein und beim Einreiben in die Haut auf derselben einen gelinderen oder stärkeren Reiz hervorbringen. (Der Apotheker, III, 112.).

Eine ähnliche Wirkung wird auch dem fetten Oele der Früchte von Daphne Mezereum zugeschrieben; auf Veranlassung meines verehrten Freundes, Geheimrath Julius Trapp, Excell. unterwarf ich dieselben, insbesondere das darin enthaltene fette Oel einer chem. Untersuchung.

Geschichtliches.

Von der Gattung Daphne spielten schon im Alterthum einige Arten eine nicht unbedeutende Rolle, so der Knidische Purgirstrauch, Daphne Gnidium, ein niedlicher Strauch, welcher in Griechenland, Italien, dem südl. Frankreich (hier Garou oder Sainbois genannt) und Spanien an trockenen bergigen Orten, meistens in der Nähe der Seeküsten ziemlich häufig vorkommt, und Daphne oleoïdes Schreber, in Kreta und auf dem Kaukasus einheimisch; zwei der ältesten Arzneipflanzen, deren die Geschichte gedenkt. Hippocrates (Arzneimittel, S. 145) erwähnt erstere ziemlich häufig; Dioscorides (edit. Kühn, IV, 170) redet ausführlich von ihr, denn sie ist es, von der die im Alterthum so berühmten Knidischen Körner gesammelt wurden. Man gab letztere mit Mehl, Honig etc. eingehüllt als Purgirmittel.

Die zweite soll die wahre Chamaelea des Dioscorides sein; Erasistratus liess gegen Miserere Umschläge von dieser Pflanze machen. Eine dritte durch das ganze südliche Europa vorkommende Art ist Daphne Laureola, nach Caesalpin das Daphnoïdes der ältesten griechischen Schriftsteller. Archigenes von Apamea verordnete sie in der Wassersucht und Rufus von Ephesus benutzte die noch grünen Blätter als Brechmittel. Daphne Mezereum finden wir zuerst im Anfange des 16. Jahrhundert bei H. Tragus (Bock) unter den Namen Thymelaea oder Mezereum germanicum näher beschrieben und abgebildet.

Peter Uffenbach (Flora, Francf. ad M. 1609) führt die 4 Pflanzen unter folgenden Namen auf:

1) Chamaelea, Seydelbast, auf arabisch Mezereon, mit Blättern gleich dem Oelbaum, die die Zunge fast beissen und den Schlund verschren. Zu Arzneizwecken dienten Rinde und Blätter.

2) Thymelaea, ital. Timelea, mit schmäleren, feisteren Blättern als der Seydelbast und weissen Blumen. „Seiner Körnlein 20 also getrunken, führen die cholerische, phlegmatische, wässrige Feuchtigkeit, beides, oben und unten, aus, pflegen jedoch Hals und Kehle nicht wenig zu entzünden, sind demnach ohne Mehl und Traubenbeerlein nicht zu gebrauchen und von blöden Magen zu vermeiden."

3) Daphnoïdes, Kellerhals, arab. Daphnides, ital. Laureola, mit weissen Blumen; sowohl die frischen Blätter, als die Beeren im Gebrauch, von letztern 10 — 15 Stück als Purgirmittel.

4) Chamaedaphne, der vorigen ähnlich, von gleicher Wirkung. Johannes Schröder (Pharmacopoeia medico-chymica Ulmae Suevorum 1676; daher Pharmacopoea ulmica) führt als officinelle Theile an: Cortex, Folia und Grana (Baccae coccignidii) und als pharmaceut. Präparat Pilulae de Mezereo. Seit dieser Zeit finden wir Daphne Mezereum in fast allen medicinischen Werken.

Johann Woit in Königsberg (Schatzkammer medic. und natürl. Dinge, 1755) nennt den Seidelbast Chamaelea

germanica, Laureola major, Piper montanum, Leo terrae, Coccognidium und Mezereum. Die Samen schildert er als scharfes Purgans, das durch Essig corrigirt zu 6 bis 15 Gran eingegeben werden kann.

Sobolewski (Flora Petropolitana 1799), Wylies (Pharmacopoea castrensis Ruthena 1808) beschreiben unsere Pflanze.

Die Russische Pharmacopöe (1866) führt die Rinde, Cortex Mezerei seu Thymeleae von Daphne Mezereum als officinell auf und J. Trapp (рукоп. къ Фармак. 1868) hat Cortex Mezerei und Fructus Mezerei, Grana seu Cocci Gnidii.

Botanisches.

Daphne Mezereum L., Thymelaea Mezereum Scop., Mezereum officinarum C. A. Meyer, Kellerhals, Seidelbast, deutscher Pfeffer, Brennwurz, Zeiland, Beissbeere, Lorbeerkraut, Bergpfeffer, Holzmännchen, Wolfsbast, Kochbeere, Bois-gentil etc. gehört in die Octandria, Monogynia Linné, und nach Jussieu zu den dicotyledon. Pflanzen, Fam. Thymelaeen. Ein ästiger, 2 bis 3 Fuss hoher Strauch mit verzweigter und mit einer rothbraunen zähen Rinde bedeckten Wurzel. Die ziemlich dicken, ruthenförmigen Aeste des Stammes sind gegen die Spitze kurzrauh. Die Rinde besteht aus einem graubräunlichen, sich leicht von der Mittelrinde lösenden Periderma und einem zähe fasrigen Baste. Das Holz ist blass citronengelb, mit unterbrochenen, geschlängelten Markstrahlen, das Mark eng und braun.

Die oberseits hellgrünen, unterseits blasseren, fast meergrünen, abwechselnd stehenden Blätter sind häutig, lancettförmig oder umgekehrt länglich, feingeadert, ganzrandig und glatt. Sie erscheinen erst dann, wenn die Blumen anfangen zu verwelken und zwar an der Spitze der Aeste zu einem Büschel zusammengedrängt.

Die sitzenden, an den vorjährigen Zweigen gleichsam lange unterbrochene Aehren bildenden Blüthen erscheinen zu 2 bis 3 vereinigt vor den Blättern. Von kleinen eiförmigen braunen Deckschuppen unterstützt, bestehen sie aus einem unterständigen, schön rosenrothen präsentirtellerförmigen Peri-

gon mit walzenrunder, aussen angedrückt flaumhariger Röhre und 4lappigem, kahlen, ausgebreiteten Saum. Die Lappen des Saums sind eirund spitzig, in 2 Kreisen stehend; die beiden äusseren decken in der Knospe die beiden inneren. Auch die 8 Staubgefässe sind in 2 Reihen gestellt; die 4 äusseren stehen im Schlunde des Perigons den Lappen gegenüber; die 4 inneren dagegen, über der Mitte der Röhre stehend, wechseln damit ab.

Die Staubfäden sind mit dem Perigon verwachsen, oben frei, mit fast herzförmigem, orangerothen, 2 fächrigen Staubbeutel, dessen Fächer nach innen der Länge nach aufspringend, kugelrunde Pollenkörner enthalten. Der oberständige freie Stempel ist aus einem Fruchtblatte gebildet, auf der einen Seite mit einer Naht versehen, halb so lang wie die Perigonröhre, eilänglich, einfächrig, eineiig, mit hängenden gegenläufigen Eichen, sehr kurzem Griffel und einer kreisförmigen, mit Papillen besetzten Narbe.

Die Frucht ist nach Schleiden eine rundlich eiförmige, saftige, rothe Beere, mit eiförmigem, gespitzten, unter der Spitze angehefteten Samen, der mit einer doppelten Samenhaut versehen ist. Von letzterer ist die äussere steinschalenartig, dünn und zerbrechlich, aussen blassbräunlich, im Innern cacaobraun. Die innere Samenhaut dagegen ist dünnhäutig, blassröthlichgelb, an der Basis mit einem grossen braunen Hagelfleck (Chalaza) bezeichnet.

Der eiweisslose, dem Samen gleichgestaltete Embryo besteht aus einem kleinen hervorragenden, nach oben gerichteten Würzelchen und fleischigen planconvexen Samenlappen.

Diese Pflanze wächst durch ganz Deutschland und Russland in schattigen bergigen Wäldern, blüht im ersten Frühjahr während die Beeren im August und September reifen. Die nahe verwandten Arten, wie D. Laureola, D. alpina, collina, striata, Cneorum und Gnidium unterscheiden sich dadurch, dass D. Laureola immergrüne, lederartige Blätter, achselständige Blüthentrauben, unbehaarte grüne Blüthen mit schmalen, spitzen Perigonlappen und eine schwarze Beere besitzt; die anderen haben endständige Blüthen

und zwar in Büscheln, mit Ausnahme von Daphne Gnidium deren Blüthenstand eine Rispe bildet.

Die Gattung Lagetta, von welcher die Rinde der in Westindien heimischen Lagetta lintearia Juss. ebenfalls die Eigenschaften unseres Seidelbast's besitzt, ist durch die diöcischen Blüthen, das bleibende Perigon, welches am Grunde 8 Schüppchen trägt, durch 2 Narben und die trockne Frucht von Daphne verschieden. Auch enthält die Rinde einen Bast der sich leicht in gazeartige, dünne weisse Schichten theilen lässt.

Die Gattung Passerina, von welcher in Deutschland die eine Art Passerina annua vorkommt, unterscheidet sich nach Berg durch das verwelkende aber bleibende Perigon, welches die nussartige Frucht umgiebt.

(Das Pharmacognostische, meist nach Berg's Pharmacognosie, muss hier übergangen werden. H. L.)

Pharmakologisches und Toxikologisches.

Beide, Seidelbastrinde und Früchte, sind von altersher wegen ihres scharfen blasenziehenden Stoffes angewandte Arzneimittel. Erweicht man die Rinde in Wasser oder Essig, so erzeugt sie auf die Haut gelegt Entzündung, Ausschwitzung und langsam heilende Geschwüre. Auf den Schleimhäuten bringt sie starke Reizungen und Entzündungen hervor; im Nahrungscanal Erbrechen, Durchfall unter entzündlichen Reizungen im Harnsystem.

Die innerliche Anwendung der Rinde in Dyscrasien ist jetzt beinahe völlig aufgegeben.

Auch die äusserliche Anwendung als starkes Reizmittel oder zur Erzeugung eiternder Wunden hat sehr abgenommen, weil der Seidelbast oft schwerheilende Geschwüre veranlasst. Will man ihn äusserlich anwenden, so legt man ein Stück des frischen oder trocknen vorher in Wasser oder Essig erweichten Seidelbast's auf die mittelst eines Flanelllappens rothgeriebene Hautstelle und lässt, je nachdem man nur Hautreizung wünscht, es 24 Stunden liegen, oder

macht, um Eiterbildung zu erzielen, täglich eine frische Auflage.

Statt der Rinde kamen, nachdem Gmelin und Bär (siehe später) das wirksame Princip als einen harzigen Körper, bezugsweise als ein phosphorhaltiges Oel bezeichnet hatten, weingeistige und ätherische Auszüge, theils in Form von Tincturen, theils in Extract- oder Pflasterform als pharmac. Präparate in Aufnahme. Lartigue (Trommsdorff's Journ. XVIII. 1. S. 430) erhielt durch Ausziehen des wässrigen Extracts mit Aether eine gelbe, sehr scharfe Materie, die auf der Haut Blasen zog und diese Eigenschaft auch dem Olivenöle mittheilte; Leroux (Repert. 1835) empfahl eine Seidelbasttinctur, bereitet aus Extract. Mezerei durch Auflösen in Spiritus sapon., sowohl äusserlich als innerlich gegen acute Gelenkrheumatismen, krankhaftes Erbrechen und selbst Keuchhusten.

Widmann (Repert. 1836) bereitete ein Extract. resinos. cort. Mezerei durch wiederholtes Ausziehen der vorher mit Wasser ausgekochten Rinde mit einem siedenden Gemisch von Weingeist und Aetherweingeist. Das durch Abdampfen gewonnene harzige Extract benutzte Hufeland zur Bereitung einer Salbe.

Coldefy-Dorly (Repert. XXIII, 1826) stellte durch wiederholtes Ausziehen der Seidelbastrinde mit Alkohol ein weingeistiges Extract dar, nach ihm ein Gemisch von grünem und braunem Harz. Mit Aether zog er das grüne Harz aus und entfernte noch anhängendes braunes Harz durch Waschen mit wässrigem Weingeist. So erhielt er ein schön dunkelgrünes Harz von Butterconsistenz, leicht löslich in Aether, äth. und fetten Oelen und auch zum grössten Theile in Alkohol. Es besass einen ausserordentl. brennenden Geschmack und in hohem Grade blasenziehende Eigenschaft. Er benutzte es zur Darstellung von Seidelbasttaffent, S. Salbe und S. Tinctur. Dieses grüne Harz diente auch zur Bereitung der in Russland sehr gebräuchlichen Pommade vésicatoire végetale de Mr. Buchner, Chir. à Lausanne. Jetzt

gebraucht man zur Bereitung dieser Salbe statt des Daphne-Harzes die Canthariden.

Mouchon in Lyon (Journ. gén. d. Médec. Aout 1829, p. 151) gab zur Bereitung des Seidelbasttaffent's in verschiedener Stärke eine längere Zeit sehr beliebte Vorschrift heraus.

Aus der unter dem Namen Emplastrum vesicatorium Drouati (von Drouat in Nancy) bekannte Taffent wurde mit einer äther. Seidelbast- und Cantharidentinctur bereitet.

Die Seidelbastfrüchte sind jetzt so obsolet geworden, dass man sie im Handel fast gar nicht mehr antrifft. Ihre Anwendung ist keineswegs ungefährlich, sie erzeugen im Gegentheil leicht Vergiftungsfälle. So sollen nach Linné 6 Beeren hinreichen, einen Wolf zu tödten; nach Lange genügt 1 Scrupel derselben zur Tödtung eines Hundes. Sonnenschein (Handb. d. gericht. Chem. 1869. S. 6) erzählt, dass nach Julius Cäsar der König der Eburonen, Cativulcus sich damit vergiftet haben soll.

Pluskal (Cannstadt's Jahresb. 1843) berichtet: Ein Bauer nahm in Folge hartnäckiger Stuhlverstopfung 40 Stück der unzerstossenen Beeren. Sofort stellten sich Schwindel, allgem. Erschöpfung, blasses kaltes Gesicht, erweiterte Pupille, Unvermögen Jemanden zu erkennen und äusserste Schmerzen im Abdomen ein. Dabei unstillbarer Durst, starkes Brennen im Munde, Schlunde und Magen, häufiges Erbrechen und beinahe anhaltende Diarrhöe, die zuletzt blutig-schleimig wurde. Die Stimme war matt, zitternd, die Respiration mühsam und kurz, der Schweiss reichlich und kalt, der Harn scharf und blutroth, der Puls frequent, ungleich, hart und gespannt. Durch kalte Umschläge, erweichende Fomentationen auf den Unterleib, Senfteige, Blutegel und Oelmixturen gelang die Rettung; doch erst nach 4 Wochen konnte Patient wieder herumgehen und noch nach 2 Jahren siechte der früher kräftige Mann dahin und schien sich nicht mehr ganz zu erholen.

Chemisches.

I. Aeltere chemische Untersuchungen.

Vauquelin, der schon 1803 bei Untersuchung der Rinde von Daphne alpina und D. Gnidium eine sehr flüchtige, alkalische Materie von anhaltend scharfem Geschmack gefunden und ihr den Namen Daphnin gegeben hatte, die aber nichts als Ammoniak oder Methylamin gewesen sein mag, kam bei Fortsetzung seiner Versuche zu folgenden Schlüssen:

Der reizende Stoff der Daphnen ist ein flüchtiges Oel. Sie sind während der Vegetation, wenn sie das meiste äther. Oel enthalten, am wirksamsten.

Die reizende Kraft der Pflanze nimmt ab, wenn sich das äther. Oel allmählig in Harz verwandelt.

Durch das gebildete Harz wird die Veränderung des übrigen flüchtigen Oeles verhindert.

Auf Zusatz von Bleizuckerlösung wird das Oel zugleich mit einer Säure gefällt, durch Einleiten von HS aber nicht wieder abgeschieden. Durch Lösen in siedendem Alkohol ist es von PbS zu trennen, bleibt aber dann mit Schwefel verbunden.

Friedemann Göbel (Repert. 1820. Bd. VII. S. 203) wollte in den Samen von Daphne Gnidium dasselbe Alkaloïd wie Vauquelin gefunden haben und zwar gebunden an eine eigenthüml. kryst. Säure, die Coccognin säure. Ich schliesse mich dem Ausspruch Dulk's an, dass die Göbel'sche Säure noch weiterer Bestätigung bedürfe.

Durch die Untersuchungen von Gmelin und Bär (Schweigg. Journ. N. R. V. S. 1 und Archiv d. Pharm. 1823, S. 202) wurden Vauquelin's Angaben und Schlussfolgerungen in Zweifel gestellt und in mehren Punkten widerlegt. Sie erhielten durch Destillation geringer Wassermengen über grosse Mengen Rinde nur Spuren eines nicht scharfen äther. Oeles, auch zeigte das ohne Kalk oder Kali destillirte Wasser keine alkal. Reaction. Bei Benutzung von Kali wurde geröthetes Lackmuspapier vom Destillate gebläut. Gmelin und Bär fanden in der Seidelbastrinde: Wachs,

scharfes Harz, Daphnin, freie Aepfelsäure, äpfelsaures KO, CaO, MgO, gelbfärbende Substanz, $3CaO,PO^5$, Spuren von KO,PO^5, etwas Fe^2O^3 und Spuren von Al^2O^3.

Das erhaltene Harz war von dunkelgrüner Farbe, löslich in Weingeist und Aether, etwas auflöslich in Wasser, besonders unter Mithülfe der übrigen im Seidelbast durch Wasser ausziehbaren Stoffen. Es verlor (entgegen den Angaben Vauquelins) dabei nichts von seiner Schärfe, selbst nicht nach Behandlung mit Säuren. Dieses Harz, welches die blasenziehende Kraft des Seidelbast's besass, konnte durch Lösen in Alkohol und Fällung mit einer Bleizuckerlösung zersetzt werden, wobei im Alkohol ein scharfes phosphorhaltiges (?) Oel aufgelöst blieb, welches den eigentlich blasenziehenden Stoff bildete. Dieses Oel verseifte sich mit Alkali und zersetzte sich, wenn man die entstandene Seife mit Weinsäure der Destillation unterwarf, in eine gelbbraune, fettige, nicht mehr scharfe Substanz und in Essigsäure, welche mit einem Theile des scharfen Princip's verbunden, überdestillirte. Der grösste Theil des letztern wird dabei unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zerstört.

Der Niederschlag, der mit Bleiacetat entstanden war, enthielt ausserdem noch eine Säure von unbestimmter Natur und einen Stoff, aus welchem Alkalien einen sehr starken widrigen Knoblauchsgeruch entwickelten.

Das Daphnin von Gmelin und Bär (farblose, durchsichtige, seideglänzende, büschelförmig vereinigten Säulen von bitterem und herben Geschmack) ist später von Zwenger (Ann. Ch. Pharm. 115, 1) und von Rochleder (Chem. Centralbl. 1864 S. 415) näher untersucht worden. Zwenger giebt dem bei 100° C. getrockneten Daphnin die Formel $C^{62}H^{34}O^{38}$. Durch verd. Salzsäure, Schwefelsäure, durch Emulsin wird es in Daphnetin $C^{38}H^{14}O^{18}$ und Zucker gespalten.

Das Daphnetin entsteht auch bei der trocknen Destillation des alkohol. Seidelbastextractes, wobei noch das von Sommer näher studirte Umbelliferon $C^{12}H^4O^4$ auftritt.

Nach Rochleder ist das Daphnin Zwenger's isomer oder polymer mit dem Aesculin $C^{60}H^{34}O^{38}$ und das bei 100°C. getrocknete Daphnetin mit dem Aesculetinhydrat.

C. Hoyer erhielt von der bei 110°C. getrockneten Rinde 4,02 % Asche (deren Zusammensetzung in Wittstein's Vierteljahrsschrift XIII, 547).

Enz analysirte die Seidelbastblüthen (ebend. VIII, 23). Er fand darin 79,8 % Wasser, ferner ein sehr wohlriechendes ätherisches Oel, grünes scharfes Weichharz, eisengrünende Gerbsäure, rothen Farbstoff, stickstoffhaltige Materie, Pflanzensäure, Kali- und Kalksalze, Daphnin, Wachs, Fett, Bassorin, Eiweiss und Cellulose.

Willert (Trommsdorff's Journ. XVIII, 1. S. 430) untersuchte die fleischige Umhüllung und die Kernschale; Celinsky (Berliner Jahrb. 1804. S. 54) den Samenkern der Kellerhalsfrüchte.

Die fleischige Umhüllung zeigte keine Spur von Schärfe und enthielt Wasser 82,4, Pflanzenfaser 10,9, säuerlich bitteren Extractivstoff 4,2, körniges Wachs 0,2, flockiges Wachs 0,2, Schleim 1,5, röthliche Stärke 0,6 Proc.

Die äussere- oder Kernschale enthielt dagegen ein flüchtiges und rothmachendes Princip, was dem darüber abgezogenen Wasser einen eigenthümlichen, etwas flüchtigen Geruch ertheilte. Der Geschmack war anfangs nicht merklich, nach einiger Zeit verursachte es aber ein starkes Brennen, dem einige Stunden nachher eine starke Geschwulst folgte. Ausserdem fand Willert: Extractivstoff, Gerbstoff, Harz, Schleim und Pflanzenfaser.

Die Samenkerne geben nach Celinsky durch Auspressen ein strohgelbes dickliches Oel, dessen Geruch dem der Canthariden ähnelt. Der Geschmack desselben ist anfangs mild, allein sehr bald entsteht ein starkes Brennen und eine Geschwulst im Mund. Auf der Haut eingerieben, erregt es entweder starke Geschwulst oder blassrothe Pusteln. 100 Th. der Samenkerne enthalten scharfes Elain 56,0, Kleber 33,0, Eiweiss 1,5, Schleim 2,0, Stärke 1,5, Extractivstoff 0,5, Schalen 1,0, Verlust 4,5.

II. Eigene chemische Untersuchungen.

Es war meine nächste Absicht, die Bestandtheile des fetten Oeles und des darin enthaltenen blasenziehenden Princips zu erforschen und liess ich die übrigen Bestandtheile der Samen anfänglich ausser Acht. Als es mir aber gelang, den kratzenden, blasenziehenden Stoff dem Oele vermittelst wiederholter Behandlung mit Alkohol zu entziehen, aber nicht ihn völlig rein d. h. frei vom Oele darzustellen, so trat für mich die Frage heran, ob nicht auch im Pressrückstand dieser Stoff noch enthalten sei.

Demzufolge dehnte ich die Untersuchung, soweit dies mir noch möglich war, auf sämmtliche in den Samen enthaltenen Bestandtheile aus.

Die Untersuchung zerfällt somit in 2 Theile: A. Die Untersuchung des fetten Oels und der darin enthaltenen Fettsäuren und B. Die Untersuchung der Pressrückstände.

Die grösste Schwierigkeit bot die Beschaffung des Untersuchungsobjects, der Früchte des Seidelbastes, welche letztere, frisch gesammelt und getrocknet, ich nur in der Menge von ungefähr 12 Pfund durch Vermittelung meines Freundes Faltin, Apothekenbesitzer's zu St. Petersburg, aus einer Kräuter- und Samenhandlung des Harzes erhalten konnte.

A. Untersuchung des fetten Oel's.

Gewinnung. Das fette Oel stellte ich mir aus den gröblich gepulverten Früchten auf folgende Weise dar:

1) Durch kaltes Pressen, wobei ich aus $36^1/_2$ Unzen 5 Unzen 3 Drachmen Oel erhielt, oder 15%. (Aus dem dabei erhaltenen Pressrückstand wurden bei der spätern Behandlung mit Aether noch weitere 19% Oel ausgezogen.)

2) Durch heisses Pressen. (Die Pressplatten wurden mit heissem Wasser erwärmt). 6 Pfund Früchte gaben 19 Unzen 6 Drachmen Oel oder beinahe 24%.

3) Durch mehrmaliges Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Entfernen des letzteren durch Abdampfen im Wasser-

bade. Aus 8 Unzen erhielt ich $2^1/_2$ Unze Oel oder beinahe 31,3 %.

4) Weniger vortheilhaft zeigte sich die Methode, vermittelst Aether den Früchten das fette Oel zu entziehen. Das auf diese Weise erhaltene Oel liess hinsichtlich der Ausbeute wohl nichts zu wünschen übrig, allein dasselbe enthielt eine ziemliche Menge Harz und anderer Stoffe, von denen es vollständig zu befreien fast unmöglich war. Es blieb desshalb bei einem blossen Versuche; dagegen wurden die Pressrückstände, wie schon oben erwähnt, später mit Aether behandelt.

Eigenschaften. Von diesem auf die angegebene Art und Weise dargestellten und mittelst Filtration gereinigten Oel zeigte das durch kaltes Pressen, wie durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff erhaltene eine mehr weingelbe, das durch heisses Pressen erhaltene eine grünlich- bis bräunlichgelbe Farbe.

Frisch gepresst ist es, wie Celinsky ganz richtig bemerkt, von einem, an Canthariden erinnernden, eigenthümlichen Geruch, der sich jedoch bei einigem Stehen, namentlich in Berührung mit der atmosphärischen Luft, vollständig verliert und zwar durch Umänderung des Oeles selbst, welches eine entschiedene Neigung, rasch Sauerstoff aufzunehmen und ranzig zu werden, besitzt. Das Oel hat einen anfangs süssen, hinterher aber brennend-scharfen, kratzenden Geschmack, der lange Zeit anhält. Auf verschiedene Körpertheile eingerieben, ruft es eine starke Röthe, verbunden mit Jucken und Ausschlag hervor. Es hat ein spec. Gewicht von 0,8903 bei 15° C., löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin, wenig dagegen in starkem Weingeist. Einer Kälte von — 16° ausgesetzt wird es noch nicht fest und verträgt eine Temperatur von 160° ohne sich zu verändern; darüber hinaus erhitzt, färbt es sich dunkler und verdickt sich unter Ausgabe eines brenzlichen Geruches.

Um zu sehen, ob der oben erwähnte cantharidenähnliche Geruch vielleicht von einem flüchtigen Körper herrühre, welcher auch die scharfen Eigenschaften des Oeles bedinge, wurde kalt gepresstes, frisches Oel in einer Retorte im Was-

serbade erhitzt. Es ging jedoch nichts über als einige Tropfen geschmacklosen Wasser's, welches, wenn es auch nicht ganz geruchlos war, doch auch nicht jenen cantharidenähnlichen Geruch besass.

Als darauf das Oel bis auf 150°C. erhitzt wurde, zeigte sich im Retortenhalse ein weisser Anflug, aber in so geringer Menge und gemischt mit Oel, welches sich anscheinend an der Wandung der Retorte heraufgezogen hatte, dass ein Versuch, seine chemische Natur festzustellen, nicht gemacht werden konnte. Uebrigens besass das in der Retorte befindliche Oel nach dem Erkalten noch denselben Geruch und Geschmack.

Das Oel der Früchte von Daphne Mezereum gehört zu den trocknenden Oelen. Auf Holz gestrichen erhärtete es schon nach wenigen Tagen; auf Glas dagegen wurde der Ueberzug erst nach 14 Tagen gallertartig. 5 Grm. auf einem Uhrglas 14 Tage lang täglich drei Stunden einer Temperatur von 150°C. ausgesetzt, verdickten sich in dieser Zeit zu einer gallertartigen Masse. 50 Grm. mit 10 Grm. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. gemischt, erhitzten sich zunächst bis auf 83°C. und hierauf unter Entwickelung von schwefliger Säure bis 89°C., wobei das Oel dunkel und dickflüssig wurde. Mit concentr. Schwefelsäure von etwas geringerem spec. Gewicht giebt das Mezereonöl eine tief rothgefärbte schwerflüssige Masse, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser weisse Flocken abscheiden.

Trocknes Chlorgas wird von dem Oele in grosser Menge unter Wärmeentwicklung und Entweichen von salzsauren Dämpfen absorbirt. Nach mehrtägiger Einwirkung hatte das Oel eine dunkele Farbe angenommen und auf Zusatz von Wasser schieden sich aus der schwerflüssigen Masse ebenfalls weisse Flocken ab.

Mit concentrirter Salpetersäure geschüttelt nimmt das Oel eine im durchfallenden Lichte rothbraun, im reflectirten Licht grün erscheinende Färbung an und verharzt beim Erhitzen unter Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen zu einer rothen Masse von bittermandelähnlichem Geruch.

Von concentrirter Salzsäure wird das Mezereonöl bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; beim Erwärmen

tritt ein, entfernt an Ruta graveolens erinnernder Geruch auf, zugleich wird das Oel dunkler und dickerflüssig. Mit salpetriger Säure längere Zeit behandelt und einer Temperatur von — 7° C. ausgesetzt, erfolgte keine Erstarrung resp. Bildung von Elaïdinsäure und musste somit die Anwesenheit von grösseren Mengen Olein bezweifelt werden.

Um das Oel soviel als möglich von fremden, namentlich harzartigen Körpern zu reinigen, wurde dasselbe mehre Tage mit der dreifachen Menge Weingeist von 70% = 0,890 spec. Gew. digerirt. Das von Weingeist-Auszuge mittelst Decantation getrennte Oel wurde durch Erwärmen und Schütteln mit Wasser von den letzten Resten des Weingeist befreit und durch mehrtägiges Stehen im Vacuum einer Luftpumpe über Schwefelsäurehydrat getrocknet. Das so behandelte Mezereonöl hatte vollständig den brennenden Geschmack verloren. Der fragliche Körper musste somit vom Weingeist aufgenommen sein, war mithin nicht ein integrirender Bestandtheil des fetten Oels.

Der weingeistige Auszug hatte auch den eigenthümlich scharfen, brennenden Geschmack des Oeles angenommen. Eine Isolirung des scharfen Körpers aus diesem weingeistigen Auszug misslang jedoch, einestheils, weil die Menge sehr gering war, anderntheils weil ihm hartnäckig noch geringe Antheile des fetten Oels anhingen, von denen er nicht zu trennen war. Aus diesem Grunde musste ich versuchen, seine Anwesenheit in den Pressrückständen darzuthun und werde ich bei der chemischen Untersuchung derselben auf diesen scharfen Stoff zurückkommen.

Zur Erforschung der procentischen Zusammensetzung des Oeles wurde dasselbe der Elementaranalyse mittelst chromsaurem Bleioxyd unterworfen und zwar verwandte ich zu dem Zweck ein frisch durch kaltes Pressen dargestelltes und bei 110° C. vollkommen ausgetrocknetes Oel.

0,6534 Grm. gaben 1,8412 Grm. CO^2 und 0,6505 Grm. H^2O. Dieselben entsprechen in 100 Thln.

C = 76,69, H = 11,05, O = 12,26 Proc.

Hierbei kann ich nicht unerwähnt lassen, dass ein hier anwesender Chemiker, Hr. Dr. Koch, auf mein Ersuchen ebenfalls eine Elementaranalyse des Oeles, gleichsam zur Controle, anstellte. Derselbe verwandte zu dem Zweck ein circa 2 Monate altes, aber anscheinend noch vollkommen normales Oel, welches durch heisses Pressen dargestellt war. Derselbe erhielt folgendes Resultat:

0,5774 Grm. Oel gaben 1,4857 Grm. CO^2 und 0,5638 Grm. H^2O. Dieselben entsprechen in 100 Thln.

$$C = 70{,}20,\ H = 10{,}85,\ O = 18{,}95\ \%.$$

Ich erwähne diesen Umstand hier aus dem Grunde, weil ich etwas Aehnliches in Mulder's Chemie der austrocknenden Oele S. 14 fand. Lefort sowohl, wie Mulder haben die elementare Zusammensetzung des Nussöls ermittelt. Sie fanden in 100 Thln.

	C	H	O
Mulder:	76,1	11,3	12,6
Lefort:	70,6	11,6	17,8.

Möglich, dass Alter und Gewinnung einen bedeutenden Einfluss auf die elementare Zusammensetzung des Oelesausüben.

Chemische Zusammensetzung des Mezereonöles. Bekanntlich bestehen alle bis jetzt näher untersuchten fetten Oele aus den Glyceriden verschiedener Fettsäuren, welche letzteren theils flüchtiger, theils nichtflüchtiger Natur und in diesem Falle theils flüssig, theils fest sein können. Die flüssige Säure, der Hauptbestandtheil der fetten Oele, ist abhängig von der Eigenschaft der Oele zu trocknen oder nicht zu trocknen.

Bei den Oelen, welche zu den nichttrocknenden gehören, hat man als Hauptbestandtheil die Oel- oder Elainsäure = $C^{17}H^{34}O^2$*) gefunden; bei den trocknenden dagegen die Leinöl- oder Linoleinsäure = $C^{17}H^{28}O^2$ neben verschiedenen andern festen Säuren. Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Oele lassen vermuthen, dass auch beide Säuren, Elain- und Linoleinsäure, nebeneinander vorkommen können.

*) C = 12, H = 1, O = 16.

Um nun die chemische Natur der im Mezereonöl enthaltenen Fettsäuren näher festzustellen, verseifte ich dasselbe zunächst mit Alkali. Schon bei 100°C. liess sich das Oel ohne Mühe sowohl mit den Alkalien, wie alkalischen Erden verseifen und stellte je nach seiner Reinheit mit den Alkalien weisse bis lichtgelbe Seifen dar, welche in Wasser leicht löslich sind und mit geringen Mengen desselben gallertartige Massen bilden. Erwähnen will ich, dass bei dieser Verseifung ein eigenthümlicher, an Benzoë erinnernder Geruch auftrat.

Eine auf diese Weise gewonnene Natronseife wurde, nachdem sie durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst Chlornatrium rein erhalten war, mit verdünnter Salzsäure bei mässiger Temperatur zersetzt. Das erhaltene Säuregemisch, welches selbst bei — 20°C. noch nicht fest wurde, befreite ich vermittelst Waschen mit kaltem Wasser vollständig von der überschüssigen HCl und dem NaCl und verseifte es darauf mit Bleioxyd.

Hinsichtlich der Weiterbehandlung dieser Bleiseife verweise ich auf b) und fahre hier mit der Prüfung auf flüchtige Säuren a) fort.

a) Prüfung auf flüchtige Fettsäuren. Enthielt das ursprüngliche Mezereonöl flüchtige Fettsäuren von niederm Atomgewicht, wie Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure u. dgl., so mussten dieselben bei dem Verseifungsprocess von den nichtflüchtigen getrennt, und zwar, weil im Wasser löslich, in den bei dem Verseifen erhaltenen Mutterlaugen, wie den sauren Waschflüssigkeiten enthalten sein.

Zur Prüfung auf etwa anwesende flüchtige Säuren unterwarf ich desshalb die ebengenannten, mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeiten der Destillation. Die erhaltenen Destillate von einem entfernt an Ruta graveolens erinnernden Geruch reagirten zwar sehr schwach sauer, allein es gelang mir nicht, nach dem Eindampfen mit Baryumcarbonat und Trennen von überschüssigem Baryt ein vollkommen befriedigendes Resultat zu erhalten. Der äusserst geringe beim Abdampfen erhaltene Rückstand entwickelte mit Säuren über-

gossen und erhitzt zwar einen an Buttersäure erinnernden Geruch, allein eine genauere Feststellung war nicht möglich. In Folge dieses erhaltenen Resultats fühle ich mich hinsichtlich der im Mezereonöl enthaltenen flüchtigen Fettsäuren höchstens zu dem Schluss berechtigt: „Spuren flüchtiger Fettsäuren (Buttersäure) vorhanden."

Ehe ich nun zu den nichtflüchtigen Säuren übergehe, will ich hier noch kurz mittheilen, dass ich den bei Prüfung auf flüchtige Säuren zurückgebliebenen Destillationsrückstand (Retorteninhalt) auf Glycerin dadurch prüfte, dass ich denselben mit Soda sättigte, im Wasserbade zur Trockne eindampfte, die erhaltene Salzmasse mit Weingeist von 95% auszog und die alkoholische Lösung abdampfte. Ich erhielt einen süssschmeckenden Syrup mit den bekannten Eigenschaften des Glycerin's.

b) Prüfung auf nicht flüchtige Säuren. Die beim Erhitzen bis auf 100 Grad und öfterem Umrühren erhaltene zähe, gelbe Bleiseife wurde, nachdem sie mehremale in Wasser umgeschmolzen und zwischen Fliesspapier getrocknet war, so lange mit kaltem Aether behandelt, bis ein vollkommen weisser Rückstand blieb. Dieses Ausziehen und Nachwaschen mit Aether soll eine vollständige Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen bewirken; ich will jedoch hier sogleich bemerken, dass im vorliegenden Falle eine ganz genaue Trennung nicht zu ermöglichen war, denn selbst nach 12stündigem Nachwaschen mit Aether gingen immer noch geringe Mengen in Lösung. Der Ursache nachforschend, fand ich, dass die Art und Weise der Bereitung der Bleiseife nicht ohne Einfluss war; denn als ich mir die Bleiseife durch Fällen der in Alkohol gelösten Natronseife vermittelst Bleiacetat unter möglichstem Abschluss der Luft darstellte, so gelang es mir leicht mittelst Aether eine ziemlich vollständige Trennung zu bewirken. Ich erhielt einen festen Rückstand, welcher beim Behandeln mit Schwefelsäure eine nur etwas gelb gefärbte starre Säure lieferte, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, ein Product von blättrig-krystallinischer Struc-

tur mit dem Schmelzpunkt = 54,5 und dem Erstarrungspunkt = 53,5 darstellte.

Umgekehrt dagegen erhielt ich, als ich den nach der ersten Methode in Aether unlöslichen Rückstand mit verdünnter Salzsäure in mässiger Wärme zersetzte, und die ausgeschiedenen Fettsäuren zur Entfernung des Blei's so lange mit warmem Wasser behandelte, als H^2S noch einen Bleigehalt anzeigte, statt fester Säuren flüssige von rothgelber Farbe, ölartigem Geruch und stark saurer Reaction. Bei — 12°C. wurde dies flüssige Säuregemisch theilweise fest; allein ein Versuch, den festen Theil von dem flüssigen mittelst Pressen zwischen kaltem Fliesspapier zu trennen, misslang vollständig, da das Säuregemisch bei — 10°C. wieder flüssig wurde. In Folge dessen versuchte ich die Trennung durch partielle Fällung, ähnlich wie solche von Heintz (Annalen der Chemie und Pharmacie LXX., 239. Vergl. auch Pebal, Annal. der Chemie und Pharmacie XCI., 138) und verschiedenen Andern zum Trennen der festen Fettsäuren empfohlen ist.

Das erhaltene Säuregemenge wurde in Alkohol gelöst, nahezu mit Ammoniak neutralisirt und die kochende Flüssigkeit so lange mit neutraler Bleiacetatlösung versetzt, bis eine Trübung eintrat. Das nach dem Erkalten sich ausgeschiedene fettsaure Bleisalz wurde zuerst auf dem Filter mit Alkohol, alsdann mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Salzsäure in gelinder Wärme zersetzt. Die so gewonnene, noch gelb gefärbte, feste Säure wurde mehrmals im Wasser umgeschmolzen und ausgewaschen und alsdann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Ich erhielt auf diese Weise eine feste Säure von weisser Farbe, welche unter dem Mikroskop deutlich blättrige Structur zeigte und ganz ebenso wie die auf die andere Weise erhaltene bei + 54,5° schmolz und bei + 53,5° erstarrte.

Die bei dieser Methode der partiellen Fällung zurückgebliebene alkoholische Lösung wurde mit den bei dem Umkrystallisiren vorgenannter Säure erhaltenen Mutterlaugen gemischt und dieselbe Procedur der partiellen Fällung mit

Bleiacetat so oft wiederholt, als ich noch feste Säuren erhielt. Die bei dem 2. und 3. Verfahren erhaltenen Säuren zeigten ein der zuerst dargestellten Säure gleiches Verhalten hinsichtlich Structur und Schmelzpunkt; jedoch schliesslich sank der Schmelzpunkt auf 54° (Erstarrungspunkt 53°) und der Rest bestand aus einer tiefrothgelben butterartigen Masse, aus welcher keine krystallisirbare Substanz mehr erhalten werden konnte.

Bei dieser Gelegenheit schalte ich die Bemerkung ein, dass alle diese Operationen mit einem grossen Verlust an Material verbunden waren und ich schliesslich eine kaum genügende Menge zur weiteren Bestimmung der Eigenschaften und Zusammensetzung der Säure, Darstellung einiger Salze und so weiter übrig behielt; um so mehr als nach approximativer Berechnung (eine genaue war nicht möglich) die Menge der festen Säuren höchstens 10 % betrug.

Von den oben erhaltenen festen Säuren benutzte ich nun einen Theil zur Darstellung einer Silber-Verbindung. Zu dem Zwecke löste ich die Säure in Alkohol, verseifte mit Natriumcarbonat, zog den erhaltenen trocknen Rückstand mit Alkohol aus und versetzte die Lösung mit Silbernitrat. Es entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der, mit kaltem Wasser längere Zeit ausgewaschen, nach dem Trocknen ein lockeres, weisses Pulver darstellte, welches nur wenig an der Luft sich veränderte, d. h. gelb wurde. Es ertrug eine Temperatur von 100° C., jedoch darüber hinaus erhitzt, erfolgte Zersetzung.

In Bezug auf das Auswaschen dürfte hier die Beobachtung nicht ganz uninteressant sein, dass, so lange ich auch das Auswaschen fortsetzte, dennoch immer geringe Mengen von Silber im Filtrate nachgewiesen werden konnten. Ein gleiches gilt im Bezug auf das Verhalten der Basen auch von den andern dargestellten Salzen.

Die ätherische Lösung der Bleiseife erster Darstellung, welche eigentlich nur die flüssigen Oelsäuren enthalten durfte, wurde zur Prüfung auf noch darin enthaltene feste Säure mit verdünnter Salzsäure zersetzt, zur Entfernung des Blei's mit

Wasser genügend ausgewaschen und der Aether durch gelindes Erwärmen verjagt. Die erhaltene flüssige Säure zeigte ein ähnliches Verhalten, wie die aus dem in Aether ungelösten Theil dargestellte, war von rothgelber Farbe, ölartigem Geruch und stark saurer Reaction. Ich unterwarf einen Theil derselben der Methode der partiellen Fällung mit Bleiacetat etc., und es gelang mir auch aus dieser noch geringe Mengen einer festen Säure darzustellen, welche ganz gleiche Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt (54,5°) etc., wie die oben erhaltene, besass.

Die Methode der partiellen Fällung versuchte ich nicht nur mit Bleiacetat, sondern auch mit Magnesiumacetat. Zu dem Zweck neutralisirte ich die kochende weingeistige Lösung nahezu mit Ammoniak und setzte dann so lange warme Magnesiumacetatlösung hinzu, bis ein Schaum auf der Oberfläche sich zeigte. Schon während des Erkaltens schied sich eine voluminöse, käseartige, gelblich weisse Masse aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen mit Wasser gereinigt, ein zartes, lockeres, blendendweisses Pulver von schuppig krystallinischer Structur darstellte. Ein Theil dieses Pulvers benutzte ich zur Darstellung der freien Säure, welche wieder den obenerwähnten Schmelzpunkt von 54,5 besass; den andern Theil benutzte ich zur Analyse.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen erhielt ich durch weitere Behandlung mit Magnesiumacetat keine feste Säure mehr, sondern nur eine rothgelbe dickflüssige Masse.

Analytische Belege. In Berücksichtigung der mir zu Gebote stehenden geringen Mengen der festen Säuren und des weiteren Umstandes, dass alle auf die verschiedenste Art und Weise erhaltenen festen Säuren den gleichen Schmelzpunkt = 54,5 zeigten, setzte ich die Beantwortung der Frage: „Ist die erhaltene feste Säure eine bestimmte Verbindung oder ein Gemisch von verschiedenen Säuren?“ (auf letztere deutete der Schmelzpunkt) einstweilen aus und nahm zunächst einige Elementaranalysen vor. Zu letzteren wählte ich

1) die aus der in Aether unlöslichen Bleiverbindung erhaltene feste Säure;

2) die aus der in Aether löslichen Bleiverbindung erhaltene feste Säure;

3) die Magnesiaverbindung und

4) die Silberverbindung.

1) 0,2154 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Fettsäure mit Bleichromat verbrannt gaben:

0,5962 CO^2 = 75,48% C. und 0,2402 H^2O = 12,38% H.

2) 0,1620 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Fettsäure gaben:

0,4471 CO^2 = 75,21 C. und 0,1810 H^2O = 12,40 H.

3) I. 0,1344 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Magnesiasalzes mit Bleichromat verbrannt, gaben:

0,3536 CO^2 = 71,72% C. und 0,1303 H^2O = 11,43% H.

II. 0,1524 Grm. Magnesiasalz gaben:

0,4015 CO^2 = 71,85% C. und 0,157 H^2O = 11,52% H.

4) I. 0,1942 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Silbersalz gaben:

0,3749 CO^2 = 52,64% C. und 0,1505 H^2O = 8,61% H.

II. 0,2122 Grm. Sibersalz gaben:

0,4110 CO^2 = 52,8% C. und 0,1652 H^2O = 8,64% H.

III. 0,2815 Grm. Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0,0828 Ag = 29,41% Ag.

Fragen wir nun, wie diese erhaltenen Zahlen mit denjenigen, welche die uns bis jetzt bekannten und hier in Betracht kommenden festen Fettsäuren, wie Stearinsäure, Palmitinsäure (Margarinsäure) und Myristinsäure verlangen, übereinstimmen, so müssen wir neben den Schmelzpunkten uns zuvörderst die Zahlenverhältnisse der vier genannten Säuren ein wenig näher ansehen.

A. 1) Stearinsäure. Schmelzpunkt = 69°,2 Cels.

(Ein Gemisch von 30 Stearin- und 70 Palmitinsäure schmilzt bei 55,1).

18 Atome	C =	216 =	76,05%.
36 „	H =	36 =	12,67 „
2 „	O =	32 =	11,26 „
		284 =	99,98%.

2) Stearinsaures Silberoxyd.

18	Atome	C	= 216	=	55,24%.
35	„	H	= 35	=	8,94 „
2	„	O	= 32	=	8,17 „
1	„	Ag	= 108	=	27,62 „
			391	=	99,97%.

3) Stearinsaure Magnesia.

18	Atome	C	= 216	=	73,22%.
35	„	H	= 35	=	11,86 „
2	„	O	= 32	=	10,85 „
1	„	Mg	= 12	=	4,07 „
			295	=	100,00%.

B. 1) Palmitinsäure (Schmelzpunkt = 62°) Cels.

16	Atome	C	= 192	=	75,0%.
32	„	H	= 32	=	12,5 „
2	„	O	= 32	=	12,5 „
			256	=	100,00%.

2) Palmitinsaures Silberoxyd.

16	Atome	C	= 192	=	52,89%.
31	„	H	= 31	=	8,54 „
2	„	O	= 32	=	8,81 „
1	„	Ag	= 108	=	29,75 „
			363	=	99,99%.

3) Palmitinsaure Magnesia.

16	Atome	C	= 192	=	71,91%.
31	„	H	= 31	=	11,61 „
2	„	O	= 32	=	12,00 „
1	„	Mg	= 12	=	4,48 „
			267	=	100,00%.

C. 1) Margarinsäure.

(Die Margarinsäure fand Bromeis (Annal. Ch. Pharm. 42,46) in der Butter mit einem Schmelzpunkt von 54,25. Nach Heintz (Pogg. Ann. 90,137) ist sie bekanntlich ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure; G. Becker (Annal. Ch. Pharm. 26,209) will sie jedoch dargestellt haben

durch Kochen des Cyancetyls mit Kalilauge und liegt nach ihm ihr Schmelzpunkt zwischen 52 und 53°).

17	Atome	C =	204 =	75,56%.
34	„	H =	34 =	12,59 „
2	„	O =	32 =	11,85 „
			270 =	100,00%.

2) Margarinsaures Silberoxyd.

17	Atome	C =	204 =	54,11%.
33	„	H =	33 =	8,75 „
2	„	O =	32 =	8,48 „
1	„	Ag =	108 =	28,64 „
			377 =	99,98%.

3) Margarinsaure Magnesia.

17	Atome	C =	204 =	72,59%.
33	„	H =	33 =	11,74 „
2	„	O =	32 =	11,39 „
1	„	Mg =	12 =	4,27 „
			281 =	99,99%.

D. 1) Myristinsäure (Schmelzpunkt = 53°,8 Cels.).

(Playfair [Annal. Ch. Pharm. 37,152], der die Myristinsäure bei Untersuchung der festen Fette der Muskatbutter fand, giebt ihren Schmelzpunkt = 49°,0 Cels. an).

14	Atome	C =	168 =	73,68%.
28	„	H =	28 =	12,28 „
2	„	O =	32 =	14,03 „
			228 =	99,99%.

2) Myristinsaures Silberoxyd.

14	Atome	C =	168 =	50,15%.
27	„	H =	27 =	8,04 „
2	„	O =	32 =	9,55 „
1	„	Ag =	108 =	32,23 „
			335 =	99,97%.

3) Myristinsaure Magnesia.

14	Atome	C =	168 =	70,29%.
27	„	H =	27 =	11,30 „
2	„	O =	32 =	13,39 „
1	„	Mg =	12 =	5,02 „
			239 =	100,00%.

Nach Vergleichung der oben erhaltenen analytischen Resultate mit vorliegenden Zahlenverhältnissen lässt sich nicht leugnen, dass genannte Resultate mit den bei der Palmitinsäure angegebenen Zahlen am meisten übereinstimmen. Gegen die Annahme aber, dass es reine Palmitinsäure sei, spricht zunächst der niedrige Schmelzpunkt. Dieser letztere wäre sofort zu erklären, wenn man die gefundene Säure als ein Gemisch von gleichen Theilen Stearin- und Myristinsäure betrachtet. (Gemische von fetten Säuren verhalten sich bekanntlich hinsichtlich des Schmelzpunktes den Legirungen der Metalle ähnlich, d. h.: Der Schmelzpunkt des Gemisches liegt niedriger, wie der der reinen Säuren.) Dasselbe hat den Schmelzpunkt 54,5 (Heintz, Untersuchungen über die Myristinsäure und die bei der Verseifung des Wallraths erhaltenen Säuren. Poggend. Ann. XCII., 429 und 588) und ist hinsichtlich der procentischen Zusammensetzung gleich der Palmitinsäure. Dagegen spricht jedoch der überall namentlich in den beiden freien Säuren etwas höher gefundene Kohlenstoffgehalt. Zufolge dieser Resultate versuchte ich mir nähere Gewissheit dadurch zu verschaffen, dass ich mit dem mir von den analytischen Versuchen übriggebliebenen Rest der reinen Substanz die Methode der partiellen Fällung und partiellen Krystallisation fortsetzte, um eine bessere Trennung der Säuren zu bewirken.

Was die Krystallisation betrifft, so löste ich die durch partielle Fällung mit alkoholischer Bleiacetatlösung und mittelst Schwefelsäure aus der zersetzten Bleiseife erhaltene Säure so vollständig in Alkohol von 95%, dass sich während des Erkaltens nichts ausschied, dagegen nach Ablauf von 24 Stunden, wo sich ein Theil krystallinisch ausgeschieden

hatte. Mit dieser ausgeschiedenen Säure wurde eine Schmelzpunktbestimmung gemacht. Die von dem ausgeschiedenen Theil abfiltrirte alkoholische Lösung wurde etwas verdampft und wieder 24 Stunden stehen gelassen. Mit der sich alsdann ausgeschiedenen Säure wurde abermals die Schmelzpunktbestimmung gemacht. Diejenigen Säureportionen, deren Schmelzpunkt übereinstimmte oder die einzelnen Produkte wurden nochmals verseift und aufs neue der partiellen Fällung und Krystallisation aus Alkohol unterworfen.

Auf diese Weise erhielt ich folgende Zahlenverhältnisse:

Nr. 1	schmolz	bei	56°,	erstarrte	bei	54° C.
2	„	„	55°	„	„	53°,8
3	„	„	53°,5	„	„	49
4	„	„	52°	„	„	50
5	„	„	50°	„	„	47°,9
6	„	„	50°,5	„	„	48°,3
7	„	„	51°	„	„	49
8	„	„	51°	„	„	49
9	„	„	52°	„	„	50
10	„	„	54°	„	„	51
11	„	„	54°	„	„	51
12	„	„	52°	„	„	50.

Die letzten Portionen 10, 11 und 12 waren etwas gelblich gefärbt.

Nr. 1 wurde wiederum der partiellen Fällung unterworfen und lieferte ein Produkt mit dem Schmelzpunkt 58°; Erstarrungspunkt 55°,5. Das erhaltene Product derselben Procedur ausgesetzt, ergab eins mit dem Schmelzpunkte 59°,5; Erstarrungspunkt 57. Das nächstfolgende hatte denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt. Zu weitern Versuchen war die vorhandene Menge der Substanz Nr. 1 mittlerweile zu gering geworden.

Ich unterwarf nun die übrigen Substanzen derselben Procedur konnte aber keinen höheren Schmelzpunkt wie 55°,5 erhalten. Ja bei Vereinigung der unter 5, 6, 7 und 8 erhaltenen Portionen sank er sogar bis auf 49°,5 mit dem Erstarrungspunkt 48°.

Den erhaltenen Schmelzpunkten und analytischen Belegen zufolge haben wir es im vorliegenden Falle wahrscheinlich mit einem Gemische von mehr als 2 Fettsäuren zu thun, denn gegen die Annahme, dass die erhaltenen Fettsäuren nur aus Palmitin- und Myristinsäure beständen, spricht der bei den Analysen etwas höher gefundene Kohlenstoffgehalt. Andrerseits sprechen die Schmelzpunkte gegen die Annahme, dass nur Stearin- und Palmitinsäure vorhanden. Legenwir die von Heintz aufgestellte Tabelle über die Schmelzpunkte von Gemischen der Stearin- und Palmitinsäure vergleichend zu Grunde, so finden wir dass der Schmelzpunkt solcher Gemische nicht unter 55° sinkt (30 Theile Stearinsäure 70 Theile Palmitinsäure). Ich glaube somit wohl einigermassen berechtigt zu sein, die im Mezereonöl gefundenen festen Säuren als ein Gemisch von Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure anzusehen. Was die Menge anlangt, so ist (nach Mulder, Chem. der austrocknenden Oele S. 44) eine genaue quantitative Trennung von den flüssigen Fettsäuren nicht gut möglich, doch glaube ich der Wahrheit nahe zu kommen, wenn ich dieselbe, wie schon früher gesagt, auf höchstens 10% im Oele annehme.

Ehe ich zu den flüssigen Fettsäuren übergehe, will ich noch auf die analytischen Resultate einiger Chemiker in Bezug auf die festen Säuren in fetten Oelen hinweisen.

So fand Sacc (Annal. Ch. Pharm. Bd. 51, S. 219) bei Untersuchung des Leinöls eine feste Säure, die er Margarinsäure nannte. Den Schmelzpunkt giebt er zu 60° an und erhielt bei der Elementaranalyse der Säure : C = 75, 8; H = 11, 5; O = 11, 7; bei der Analyse des Silbersalzes : C = 54, 2; H = 8, 6; O = 7, 8; AgO = 29, 4.

Schüler, (Ann. Ch. Pharm. B. 101) der das Leinöl ebenfalls untersuchte, richtet sein Hauptaugenmerk auf die Leinölsäure; die feste hält er für Palmitinsäure. Mulder (Chemie der austrocknenden Oele S. 72) erhielt aus Mohnöl eine Säure, die bei 53,25 schmolz, und bestimmte sie als Myristinsäure; aus einer andern Sorte Mohnöl erhielt er auch Palmitinsäure und aus einer dritten Laurin- und Myristinsäure.

Flüssige Fettsäure (Linoleïnsäure).

Wie schon oben bemerkt, war die Trennung der festen und flüssigen Säuren durch Aether keine vollständige. Der ätherische Auszug der Bleiseife enthielt vielmehr noch immer kleine Antheile der festen Säure. Durch partielle Fällung wurden diese Antheile fester Säure möglichst entfernt, die rückbleibende flüssige Säure an Natron gebunden in Wasser gelöst und mittelst Chlorcalcium zersetzt. Die körnige, von anderen Verbindungen durch mehrmaliges Vertheilen im Wasser und Waschen mit warmem Wasser gereinigte und zwischen Fliesspapier getrocknete Kalkseife wurde hierauf mit kaltem Aether ausgezogen. Da frühere Versuche gezeigt hatten, dass in Folge von wiederholtem Ausziehen und Nachwaschen mit viel Aether auch Antheile der festen Säure mit in Lösung gingen, (eine Beobachtung, die auch Mulder gemacht) so wurde diesmal nur soviel Aether angewandt, dass der Aether mit der Kalkseife nach einigen Stunden Stehen eine dünne syrupartige Masse bilden konnte. Das farblose ätherische Filtrat wurde mit verdünnter kalter Salzsäure zersetzt; die ätherische Säurelösung von der Calciumchloridlösung getrennt, erstere mit ausgekochtem kaltem Wasser mehrmals gewaschen und der Aether im Kohlensäurestrome verjagt.

Bei der grossen Neigung der freien Säure Sauerstoff aufzunehmen, was leicht an Farbe und Geruch erkannt wird, gelang es mir trotz angewandter Vorsicht, d. h. trotz möglichsten Ausschlusses der atmosphärischen Luft nicht, die Säure vollkommen rein, d. h. ungefärbt zu erhalten. Ich stellte mir desshalb das Barytsalz dar, welche Verbindung mir auch gelang durch mehrmaliges Lösen in Aether als eine vollkommen weisse, körnige Masse zu erhalten. Diese Darstellung gelang mir nur mit Aufwendung von viel Aether. Alkohol eignet sich nicht dazu (siehe in dieser Hinsicht auch Schüler, Untersuchung der Leinölsäure, Annalen der Chem. und Pharm. CI. S. 254) da beim geringsten Erwärmen die Verbindung zu einer harzartigen Masse schmilzt, von der sich nur wenig löst.

Von dieser Baryt-Verbindung verwandte ich einen Theil zur Bestimmung des Baryum-Gehaltes; aus einem andern versuchte ich durch Lösen in Aether, Zersetzen mit reiner, verdünnter Salzsäure und Verdunsten der von Salzsäure durch vieles Waschen gereinigten Aetherlösung im Kohlensäurestrome und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuum die reine Säure darzustellen.

Eigenschaften. Die so erhaltene Säure war anfangs von lichtgelber Farbe, färbte sich jedoch, dem Lichte und der Luft ausgesetzt, allmählich röthlich; rascher geschah dies und zwar unter Zunahme des Gewichts, wenn man sie auf einem Uhrglas längere Zeit offen hinstellte, wobei sie zugleich dickflüssig und zäh wurde. Auf Glas gestrichen, bildete sie nach einigen Tagen einen gallertartigen Ueberzug, auf Holz trocknete sie firnissartig ein, sehr rasch bei Anwesenheit von Bleioxyd. Sie reagirte deutlich sauer und blieb bei — 16°C. noch flüssig. Leitete man einige Zeit salpetrige Säure hindurch, so verwandelte sie sich in eine gelbrothe dickflüssige Masse, die jedoch selbst einige Grade unter 0° abgekühlt, noch nicht starr wurde. Concentrirte Salpetersäure verwandelte sie rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas in ein rothes Harz von ölartigem und zugleich etwas aromatischem Geruch. Verdünntere Säure bewirkte diese Veränderung erst nach längerem Kochen.

Die so erhaltenen Resultate stimmen mit den Eigenschaften der Linoleinsäure, welche Schüler und Mulder beschrieben haben, ziemlich genau überein. (Die rothe oxydirte Säure nennt Mulder Linoxysäure und giebt ihr die Formel $= C^{32}H^{25}O^{9}$.)

Von einer Elementar-Analyse meiner erhaltenen Säure stand ich desshalb ab, um so mehr, als einestheils das Material ungenügend und anderntheils sich allmählich oxydirt hatte. Ich machte somit nur einige Barytbestimmungen von dem bei der Bereitung der Linoleinsäure zurückbehaltenen Barytsalz.

I. 0,192 Grm. über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Barytsalz ergaben:

0,0669 $BaSO^4$ = 34,84% $BaSO^4$ = 20,4% Ba.

II. 0,2155 Grm. ebenso behandeltes Baryumsalz ergaben = 0,07515 $BaSO^4$ = 34,87% $BaSO^4$ = 20,51 Ba.

III. 0,1836 Grm. desgl. ergaben = 0,0639 $BaSO^4$ = 34,83% $BaSO^4$ = 20,48 Ba.

Vergleichen wir diese erhaltenen Zahlen mit der Zahl, welche linoleinsaurer Baryt erfordert, nemlich:

	Berechnet.		Gefunden.		
16 C	= 192,0	= 60,09	—	—	—
27 H	= 27,0	= 8,45	—	—	—
2 O	= 32,0	= 10,02	—	—	—
Ba	= 68,5	= 21,44	20,4	20,5	20,48
	319,5	= 100,00			

so finden wir, dass die Menge des gefundenen Baryums zu niedrig ist. Dies kann 2 Gründe haben:

1) Ist die Linoleinsäure eine schwache Säure, welche möglicherweise leicht saure Salze bildet.

2) Was wahrscheinlicher ist, neben der Linoleinsäure befindet sich als 2. Säure die Elainsäure oder Oleinsäure. Wenn Mulder die Quantität dieser im Leinöl anwesenden Säure auf ungefähr 10% annimmt, so lässt sich zufolge der langsamen Art und Weise des Austrocknens des Mezereonöles der Schluss ziehen, dass sie in letzterem Oele in grösserer Menge vorhanden ist, als im Leinöl. Nehmen wir beispielsweise im Mezereonöl gleiche Theile Linolein- und Oleinsäure an, so erfordern diese genau 20,52 Baryum, eine Menge, die mit der von mir gefundenen übereinstimmt.

Obwohl für dies Letztgesagte mir allerdings nichts als die Barytbestimmung und das Verhalten des Oeles beim Eintrocknen zur Seite steht, so dürfte doch, wenn ich mir schliesslich erlaube, das Mezereonöl als eine Verbindung bestehend aus

10 Proc. Stearin, Palmitin und Myristin

90 „ Linolein und gewöhnlichem Olein

zu bezeichnen, dieser Ausspruch der Wahrheit sehr nahe kommen. Ein so zusammengesetztes Oel würde in 100 Theilen enthalten müssen:

Berechnet.	Gefunden.	
C = 77,32	C = 76,69	siehe anal. Beleg weiter oben.
H = 11,27	H = 11,05	
O = 11,41	O = 12,26	
100,00	100,00	

B. Quantitative Untersuchung der Pressrückstände.

Erst im Laufe der Untersuchung des fetten Oels drängte sich mir die Ueberzeugung auf, dass es nicht unwichtig wäre, die chemische Untersuchung auch auf die Pressrückstände auszudehnen. In Bezug darauf will ich sofort erwähnen, dass ich bei Untersuchung derselben mit wenigen Abänderungen den von Wittstein in seiner Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen (Nördlingen 1868), empfohlenen analytischen Gang befolgte. In Hinweis darauf glaube ich denn auch, mich bei Aufzählung der nothwendigen analytischen Operationen möglichst kurz fassen zu dürfen.

I. Bestimmung des Wassergehaltes.

Fünf Gramme der lufttrocknen, durch kaltes Pressen erhaltenen Rückstände wurden zerrieben und in einem vorher genau tarirten Platintiegel in einem mit einem Thermometer versehenen kupfernen Luftbade ungefähr eine Stunde lang einer Temperatur von 120°C. ausgesetzt. Nach Wägung des über Schwefelsäure im Vacuum erkalteten Tiegels wurde die Operation noch zweimal wiederholt.

5 Grm. verloren dabei an Gewicht = 0,427 Grm. Der Wassergehalt der Samenrückstände betrug somit = 8,54%.

II. Behandlung mit Aether.

200 Grm. des lufttrocknen durch kaltes Pressen erhaltenen und zu einem gröblichen Pulver zerriebenen Presskuchens wurden bei mässiger Temperatur so lange mit verschiedenen Portionen Aether behandelt, bis schliesslich eine neue Portion des letzteren nach dem Ausziehen beim Verdunsten auf einem Uhrglas keinen Rückstand mehr hinterliess. Nach dieser

Behandlung wogen die zurückgebliebenen lufttrocknen Rückstände = 157,974 Grm. Von diesen wurden 5 Grm. wie bei I. auf den Feuchtigkeitsgehalt geprüft und gefunden, dass derselbe auf die 157,974 Grm. berechnet 21,30 Grm. betrug, mithin blieb als wasserfreier Rückstand (157,974 — 21,300) = 136,674 Grm. Da ich nun den Wassergehalt der Pressrückstände zu 8,54% bestimmt hatte, was für 200 Grm. = 17,08 Grm. ausmacht, so ergiebt sich aus folgender Rechnung 200 — (136,674 + 17,08), dass 46,246 Grm. oder 23,123 % vom Aether gelöst worden sind.

Die ätherische Lösung, von braungelber Farbe und saurer Reaction, wurde in einem Becherglase an einem mässig warmen Ort der freiwilligen Verdunstung überlassen und nachdem der Aether sich beinahe vollständig verflüchtigt hatte, mit ca. 30 Grm. destillirten Wassers auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis aller ätherischer Geruch verschwunden war. Im Becherglase, worin diese Operation ausgeführt war, liessen sich nach dieser Behandlung zwei verschiedene Schichten und ein Bodensatz unterscheiden, nemlich 1) fettes Oel, 2) eine wässrige Flüssigkeit und 3) theils suspendirt, theils auf dem Boden abgelagert ein weisser, flockiger Körper.

1) Hinsichtlich des fetten Oels, welches nach dem Reinigen 38 Grm. = 19% betrug, verweise ich auf das früher darüber Gesagte, nur will ich hier bemerken, dass dasselbe harzreicher war, als das durch Pressen erhaltene, dass aber der harzartige Körper, dessen Quantität immerhin sehr gering war, sich nicht vollständig frei von fettem Oel d. h. nicht rein darstellen liess.

2) Die gelblich gefärbte, wässerige Flüssigkeit war von neutraler Reaction und süsslichem Geruch. Nach starkem Eindampfen und mehrtägigem Stehen im Eiskeller hatte sich nichts Krystallinisches ausgeschieden. Eine kleine Probe weiter über dem Wasserbade eingedampft, hinterliess eine braune, syrupartige Masse von süssem, obstartigem (nicht narkotischem) Geruch und einem süssen, hintennach bittern Geschmack. Da eine Prüfung der erhaltenen Masse auf einen Gehalt an

Stickstoff negativ ausfiel und alkalische Kupferlösung mit Leichtigkeit davon reducirt wurde, was in Verbindung mit dem süssen Geschmack auf einen Zuckergehalt schliessen lässt, so liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass der ätherische Auszug einen glykosidartigen Körper (Harz) enthalten habe, dessen chemische Natur jedoch der geringen Menge wegen nicht näher festzustellen gelang.

3) Die Menge des flockenartig ausgeschiedenen weisslichgelben Körpers betrug nach dem Austrocknen in gelinder Wärme 1,320 Grm. Er hatte ganz den beissenden scharfen Geschmack des ursprünglichen fetten Oels, welches letztere ihm auch hartnäckig anhaftete. Mit Weingeist von 70° behandelt, wurde ein rothgelbes Filtrat erhalten, was beim Eindampfen eine gelbe schmierige Masse von Geschmack des ursprünglichen Oeles hinterliess. Auf dem Filter blieb eine graue Masse, die sich zwar in 95% Weingeist, wenn auch sehr schwer zu einer gelblichen Flüssigkeit löste, aber schon beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten des Weingeists sich als eine wachsartige Masse ausschied.

Fassen wir das Resultat der durch Aether ausziehbaren Stoffe zusammen, so ergiebt sich, dass dieselben bestanden aus 19% fettem Oel, 4,123% Harz (wahrscheinlich ein Glykosid) und Wachs (Verlust).

III. Behandlung mit Alkohol.

Die nach der Behandlung mit Aether restirenden 136,674 Grm. wasserfreier Substanz, wurden mit Alkohol von 95% drei Tage lang bei einer 70 Grad nicht übersteigenden Temperatur digerirt, darauf einen Tag kalt gestellt, filtrirt und der Rest durch Nachwaschen mit Alkohol vollständig erschöpft.

Es hinterblieben 142,492 Grm. lufttrockner Substanz mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 16,76 Grm. Dieser von 142,492 Grm. abgezogen, ergiebt die Summe von 125,732, welche letztere von der ursprünglichen Summe von 136,674 abgezogen, als Summe der durch Alkohol gelösten Stoffe 10,942 Grm. oder 5,471% resultiren lässt.

Der dunkel-gefärbte alkoholische Auszug reagirte sauer. Nach Verdunsten des grössten Theils des Alkohol's in gelinder Wärme wurde destillirtes Wasser zugegeben und das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis sämmtlicher Weingeist verschwunden war. Gegen Ende dieser Operation trat ein eigenthümlich unangenehmer, entfernt an Häringslake (Trimethylamin) erinnernder Geruch auf.

Da sich nach dem Erkalten ein Theil der gelösten Stoffe ausgeschieden hatte, so wurde der Zusatz von Wasser, Wiedererwärmen und Erkaltenlassen so lange wiederholt, als noch die Flüssigkeit durch Wasserzusatz eine Trübung erlitt. Auf diese Weise hatte sich schliesslich unter der gelblich-gefärbten, süsslich-riechenden und süsslich-adstringirend schmeckenden Flüssigkeit B, ein harzartiger Körper A von schmutzig gelber bis grauer Farbe ausgeschieden.

A. Der harzartige Körper von amorpher Beschaffenheit und grauer Farbe, süsslichem und brennend scharfem Geschmack löste sich beim Behandeln mit 70% Weingeist nur theilweise mit dunkler Farbe auf (a), zurückblieb eine gelbliche, pulverförmige Masse (b).

a) Ein Behandeln des dunkel gefärbten weingeistigen Filtrat's mit Thierkohle, um etwa anhängende Farbstoffe zu entfernen, blieb erfolglos, insofern nur eine unmerkliche Hellerfärbung eintrat, die jedoch auch darin ihren Grund haben konnte, dass die Kohle hartnäckig Harz zurückbehielt, was ihr nur mit grossen Mengen heissen Alkohols wieder entzogen werden konnte.

Nach dem Verdampfen des Alkohol's resultirten 0,70 Grm. eines braunen Harzes von süsslichem, an Kamillen erinnernde Geruch und scharfem, brennenden Geschmack. Dies Harz ist leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, weniger in Benzin, Chloroform, Aether (mit gelber Farbe), fetten und ätherischen Oelen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe. In concentrirter Salzsäure und Essigsäure ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in der Wärme leichter löslich. Alkalien lösen es leicht; Säuren scheiden es aus dieser alkalischen Lösung anscheinend unver-

ändert wieder aus. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bildet sich unter Entwickelung des bei dem fetten Oel erwähnten eigenthümlich rautenartigen Geruchs eine gelbe klebrige Substanz, welche sich in Weingeist von 95° gar nicht, in Weingeist von 70° wenig löst; dagegen von heissem Wasser aufgenommen wird. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass sich bei dieser Behandlung, wenn das Harz glykosidischer Natur war, Zucker gebildet haben konnte, so wurde nach Neutralisation dieser wässerigen Lösung mit Baryumcarbonat, Filtration und Abdampfen bis fast zur Trockne der Rückstand mit 95% Alkohol ausgezogen.

Die erhaltene Lösung trübte sich zwar auf Zusatz von Aether und die nach Abdampfen derselben und Lösen in Wasser erhaltene Flüssigkeit reducirte auch, aber höchst unbedeutend und erst nach längerer Zeit, die alkalische Kupferlösung, allein die Anwesenheit von Zucker konnte nicht genau constatirt werden. Dagegen dürfte die Annahme, dass das Mezereon- oder Seidelbastöl der Anwesenheit dieses Harzes die scharfen und reizenden Eigenschaften verdanke, mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben. Eine genauere, als die hier angegebene Feststellung der chemischen Natur des Harzes, so wie eine Elementaranalyse waren wegen der geringen Menge desselben nicht ausführbar; doch sei noch bemerkt, dass eine Prüfung auf etwaigen Phosphorgehalt (siehe die Angaben von Gmelin und Bär) negativ ausfiel.

b) Der Rückstand, welcher nach dem Behandeln mit Weingeist von 70% hinterblieben war (siehe bei A), wurde etwa in der zehnfachen Menge heissen Weingeists von 95% gelöst und die rothgelbe Lösung mit Thierkohle längere Zeit digerirt. Aus der heiss filtrirten, nunmehr lichtgelben Flüssigkeit schieden sich, nachdem der Weingeist bis zur Hälfte abgedampft war, nach zwölfstündigem Stehen sternförmige Aggregate von seidenglänzenden, äusserst zarten, nadelförmigen Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop betrachtet nur wenig mit einer gelben amorphen Substanz verunreinigt waren. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhielt ich sie vollständig rein.

In der Annahme, dass ich es wahrscheinlicherweise mit Daphnin zu thun hätte, prüfte ich sofort die erhaltenen Krystalle auf die das Daphnin charakterisirenden Reactionen. Hierbei zeigte sich jedoch, wenn auch die eine oder andere Reaction mit der des Daphnin's Aehnlichkeit hatte, eine grosse Verschiedenheit zwischen beiden Körpern, namentlich, was das Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure anlangt; der erhaltene Körper lieferte keine Spaltungsproducte, wie das Daphnin, was bekanntlich dabei in Daphnetin und Zucker zerfällt. Auch von dem von Sommer näher untersuchten Umbelliferon, mit dem der erhaltene Stoff, wie ich bei den Eigenschaften desselben später erwähnen werde, beim Erhitzen den charakteristischen Geruch nach Tonkasäure gemein hat und der auf eine gewisse Verwandtschaft zwischen beiden schliessen lässt, unterscheidet er sich in mehrfacher Hinsicht, so dass ich es also mit einem neuen organischen Stoff zu thun hatte, welchen ich in Berücksichtigung der älteren Benennung der Seidelbastfrüchte mit dem Namen „Coccognin" bezeichnen will.

Eigenschaften desselben. Das Coccognin bildet im reinem Zustande ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop betrachtet, deutlich nadelförmige, seidenglänzende Krystalle erkennen lässt. Es löst sich leicht in Weingeist, sehr schwierig dagegen in heissem Wasser. (Unterschied von Daphnin, welches sich nach Zwenger leicht in heissem Wasser löst); die Lösung reagirt neutral. In kaltem Wasser ist es unlöslich, desgleichen im Aether (Unterschied von Umbelliferon). Alkalien lösen das Coccognin mit gelber Farbe (aber nicht so leicht, wie sich das Daphnin nach Zwenger darin lösen soll); die alkalische Lösung wird durch Stehen an der Luft, rascher durch Erwärmen, rothbraun. Neutrales Bleiacetat brachte keine Veränderung hervor, dagegen erzeugte basisches Bleiacetat, ähnlich wie bei Daphnin, beim Erhitzen einen gelben Niederschlag. Beim vorsichtigen Erhitzen im Platinlöffel schmelzen die Krystalle anfangs zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich bei vorsichtig fortgesetztem Erwärmen unter Entwicklung eines angenehmen, Tonkasäure und Weichselholz ähnlichen Geruchs

verflüchtigt, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Aus diesem Verhalten den Schluss ziehend, dass das Coccognin sublimirbar sei, versuchte ich einige Grane vermittelst sehr vorsichtigen Erhitzens einer Sublimation zwischen zwei Uhrgläschen, die mit einer Klammer zusammengehalten wurden, zu unterwerfen. Ich erhielt auf diese Weise ein schön krystallisirtes Sublimat, welches, so weit mir dies möglich war zu constatiren, dieselben Eigenschaften und Reactionen, wie das ursprüngliche Coccognin zeigte; während eine amorphe gelblich gefärbte Masse im untern Uhrgläschen zurückblieb. Ich muss hier sofort einschalten, dass die Menge des anfänglich erhaltenen reinen Coccognin's, welche annähernd 0,8 Grm. betrug, weder zu obigen Reactionen, noch zu weiterer Prüfung, wohin ich insbesondre eine Elementaranalyse rechne, ausreichte. Ich war somit gezwungen, mir aus dem Rest der noch vorhandenen Samenrückstände neues Coccognin darzustellen und zwar geschah dies auf folgende Weise.

Darstellung des Coccognin's.

Aus den Samen-Pressrückständen wurde durch mehrmaliges Behandeln mit Schwefelkohlenstoff vollständig alles fette Oel entfernt; der getrocknete Rückstand darauf dreimal mit 95% Alkohol in der Wärme ausgezogen und von den Auszügen der Alkohol abdestillirt. Aus diesem alkoholischen Extract entfernte ich durch Digestion mit 70% Weingeist den grössten Theil des harzartigen Körpers; den Rückstand, der das Coccognin enthielt, löste ich in 95%, kochenden Alkohol, aus welcher Lösung sich das Coccognin beim Erkalten krystallinisch abschied und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Auf diese Weise erhielt ich zwar eine etwas grössere Menge Coccognin, immerhin jedoch keine so genügende, um die chemische Natur des Körpers allseitig, wie dies nothwendig, festzustellen. Selbst zur Elementaranalyse konnte ich, wie aus den Belegen ersichtlich, nur so geringe Mengen verwenden, dass die bei denselben erhaltene Diffe-

renz, hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes leicht ihre Erklärung findet.

Da mir leider kein Material mehr zu Gebote stand, so muss die nähere Feststellung des Coccognin's in der Classe der aromatischen Verbindungen, wozu es allem Anscheine nach gehört, einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Analytische Belege.

I. 0,054 Grm. des bei 100° getrockneten Coccognin's ergaben:

0,1214 CO^2 = 0,0351 C = 61,3%
0,0271 H^2O = 0,003 H = 5,6 „

II. 0,048 Grm. ebensolches ergaben:

0,1054 CO^2 = 0,2874 C = 59,8%
0,0234 H^2O = 0,0026 H = 5,5 „

Aus diesen erhaltenen Zahlen berechnet sich für Coccognin die Formel = $C^{20}H^{22}O^8$, wie folgt:

			Berechnet.	Gefunden.	
20 Atome	C = 240	= 61,5	61,3	59,8
22 „	H = 22	= 5,6	5,6	5,5
8 „	O = 128	= 32,9	33,0	34,7
	390	= 100,0	100,0	100,0.

Da diese Zahlen weder mit den beim Daphnin noch Umbelliferon gefundenen in Einklang zu bringen sind, so dürfte unter gleichzeitigem Hinweis auf die Reactionen die Nicht-Identität dieser genannten Körper mit dem Coccognin klar dargelegt worden sein. Allerdings deutet der, sowohl dem Coccognin wie Umbelliferon, beim Erhitzen auftretende eigenthümliche Geruch nach Tonkasäure auf eine gewisse Verwandtschaft zwischen beiden hin. Dagegen scheint eine solche in Betreff des Daphnin's nicht zu bestehen. Was letzteres betrifft, so erlaube ich mir hier die Bemerkung einzuschalten, dass ich schon gleich anfangs nach Entfernung des fetten Oels einen Theil der Rückstände auf Daphnin nach der von Zwenger angegebenen Methode, aber erfolglos untersucht hatte.

B. Da sich aus der beim Alkohol-Auszuge erhaltenen wässerigen Flüssigkeit nach starkem Eindampfen und mehrtägigem Stehen im Eiswasser nichts Krystallinisches ausgeschieden hatte, so unterwarf ich dieselbe zur näheren Feststellung der noch darin enthaltenen Körper, wie Alkaloïde, Glykoside, Säuren etc. verschiedenen Reactionen, die ich in Hinweis auf Wittstein's systematischen Gang, wo sie Seite 316 und folgende ausführlich angegeben sind, um desswillen hier übergehen will, weil sich ausser einem nicht näher festzustellenden Bitterstoffe nur noch Aepfelsäure in geringen Mengen darin nachweisen liess.

IV. Behandlung mit kaltem Wasser.

Die mit Weingeist und Aether erschöpfte Substanz wurde mit kaltem Wasser übergossen, mehre Tage macerirt und durch Koliren der flüssige Theil von dem festen getrennt. Eine Filtration der braungefärbten, etwas schleimigen Flüssigkeit ging nur sehr schwierig von statten. Amylon war nicht darin nachzuweisen, dagegen gab sich neben etwas Farbstoff, ein Gehalt an Gummi, Proteïnstoffen (Eiweisskörpern) und Salzen kund, deren quantitative Menge, insbesondre der beiden letztgenannten in den Seidelbastfrüchten, ich, wie ich später anführen werde, aus dem Stickstoffgehalt und der Asche der Früchte zu ermitteln suchte.

V. Behandlung mit kochendem Wasser.

Die vom vorigen Auszug zurückgebliebene Substanz wurde der Behandlung mit kochendem Wasser unter beständigem Umrühren unterworfen und die erhaltene wässerige Lösung durch Koliren und Auspressen vom festen Rückstand getrennt. Die Flüssigkeit, durch Abdampfen concentrirt, war von brauner Farbe, neutraler Reaction, und schwachem, faden Geschmack. Mit Jod konnte auch in dieser Flüssigkeit keine Reaction auf Amylon wahrgenommen werden, woraus auf die gänzliche Abwesenheit dieses Pflanzenreservestoffs in den Mezereonfrüchten geschlossen werden muss. Da die Reactionen mit Eisenchlorid, Gerbsäure, Bleiacetat und so weiter

kein anderes Resultat als im kalten Auszug ergaben, so sei hier nur noch bemerkt, dass nach dem Trocknen bei 110° und dem Wägen es sich ergab, dass kaltes im Verein mit kochendem Wasser aus der vorher durch Aether und Weingeist erschöpften Substanz 31,26 Grm. oder 15,63% aufgenommen hatte; mithin ein in Aether, Weingeist und Wasser unlöslicher Rückstand von 47,236% resultirte.

VI. Destillations-Resultate.

Wenn das Resultat einer Prüfung der Pressrückstände auf ätherisches Oel vermittelst Destillation auch gerade nicht vollständig negativ genannt werden kann, weil das Destillat einen eigenthümlichen süsslichen Geruch und Geschmack besass (auch das frisch gepresste Oel hatte einen eigenthümlichen an Canthariden erinnernden Geruch), so konnte doch die im Destillat befindliche Menge eines flüchtigen Stoffs, kaum mit dem Namen „Spuren" bezeichnet werden. Ganz resultatlos blieben die Destillationen mit alkalischem, wie mit saurem Wasser, ebenso ein Versuch durch Gährung ein flüchtiges, scharfes Oel zu erhalten.

VII. Bestimmung der Eiweissstoffe in den Seidelbast-Früchten.

An Albuminaten (Proteïnstoffen) schienen die Früchte im Allgemeinen ziemlich reich zu sein. Da ihre Trennung und Einzelbestimmung mir nicht gerade sehr wesentlich erschien und die meisten unter ihnen fast ein und dieselbe procentische Zusammensetzung, was namentlich den Stickstoffgehalt anlangt, besitzen, so habe ich den Stickstoffgehalt der Früchte quantitativ bestimmt und aus diesem die Menge der Albuminate berechnet, bei welcher Berechnung ich den Gehalt derselben an Stickstoff zu 16% annahm.

Zu angegebenem Zwecke wurden die gepulverten und bei 100° getrockneten Früchte einer Verbrennung mit Natron-Kalk unterworfen, das gebildete Ammoniak in Salzsäure geleitet und aus dem mit Platinchlorid erhaltenen Niederschlage von Chlorplatinammonium der Gehalt an Stickstoff berechnet.

Analytische Belege

I. 1,0445 Grm. Substanz gaben
= 0,5206 Chlorplatinammonium = 0,03264 N oder 3,12%.

II. 1,1460 Grm. Substanz gaben
= 0,5689 Chlorplatinammonium = 0,03567 N oder 3,11%.

Diese 3,12% Stickstoff entsprechen 19,5% Proteïnstoffen (Albuminaten).

VIII. Bestimmung der Aschenbestandtheile.

Durch Einäschern von 5,1895 Grm. der gepulverten und bei 100° getrockneten Früchte (nicht Press-Rückstände) erhielt ich 0,2835 Asche, entsprechend 5,46% Asche.

Von dieser Asche erwiesen sich 41,82% in Wasser löslich; 42,98% in Salzsäure löslich; unlöslich in beiden 15,20%.

Die quantitative Bestimmung nach den bekannten Methoden ausgeführt, ergab folgende Zahlenverhältnisse:

Kali	= 27,32%.
Thonerde mit Eisenoxyd	= 19,13 „
Magnesia	= 8,3 „
Kalk	= 7,99 „
Kohlensäure	= 22,40 „
Phosphorsäure	= 8,15 „
Schwefelsäure	= 2,18 „
Kieselsäure (aus d. versch. Lösungen)	= 4,27 „
	99,47 „

Schlussfolgerungen.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung der Seidelbastfrüchte kurz zusammen, so ergiebt sich, dass dieselben in 100 Theilen bestehen aus

1) Aetherischem Oel	Spuren.
2) Fettem, trocknenden Oel	31,00%.
3) Harz und Wachs in Aether löslich	3,58 „
	34,58 „

4) Scharfem Harz in Weingeist löslich	0,32%.
5) Coccognin	0,38 „
6) Proteïnstoffen	19,50 „
7) Schleim, Gummi, Pflanzensäuren, (namentlich Aepfelsäure), Bitterstoff, Farbstoff und Cellulose	32,37 „
8) anorganischen Salzen (Asche)	5,46 „
9) Wasser	7,39 „
Summa	65,42 „
Dazu von voriger Seite	34,58 „
In Summa	100,00 „

Diese Resultate bestätigen nur zum Theil die der früheren Autoren; am nächsten kommen sie den Resultaten, welche Gmelin und Bär erhalten haben, mit Ausnahme des Daphnin's, an dessen Stelle „Coccognin" getreten und weiterer Berücksichtigung, dass jene die Rinde, ich die Früchte untersuchte. Von den Resultaten, die Celinsky und Willert bei der Untersuchung der Früchte erhalten haben, weicht meine Untersuchung hinsichtlich des Amylongehaltes ab, dessen Vorkommen in den Früchten meinerseits nicht nachgewiesen werden konnte. Was schliesslich die Beantwortung der Eingangs dieser Abhandlung erwähnten Frage betrifft, ob das dem sogen. Baunscheidt'schen Heilverfahren zu Grunde liegende Oel nicht das Oel der Früchte des Seidelbastes sei, so liegt kein Grund vorhanden, die Frage verneinend zu beantworten, insofern das Oel der Seidelbastsamen nicht allein eine ähnliche, wenn nicht ganz gleiche Wirkung hervorruft, sondern auch von den bei der Frage angegebenen Oelgemischen seiner äusseren Beschaffenheit nach nicht sehr abweicht.

THESEN.

1) Die fetten Oele in den Pflanzen sind Reservestoffe und mit Rücksicht auf ihren Hauptzweck physiologisch gleichwerthig mit dem Stärkemehl und den Zuckerarten.