ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXXVIII. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber das Umbelliferon;

von

Carl Sommer aus Wolfhagen.

(Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Zwenger zu Marburg.)

Schon wiederholt wurde in früheren Zeiten die Moschuswurzel (*Rad. sumbuli*) einer chemischen Untersuchung unterworfen, wobei aber so eigenthümliche Stoffe gefunden worden sind, dass deren Existenz wohl mit Recht bezweifelt werden muss. So soll nach Reinsch *) 0,62 Proc. Angelicasäure in dieser Wurzel enthalten sein, weshalb Wiggers dieselbe von einer *Angelica* abzuleiten sich veranlasst sieht und der nie gesehenen Stammpflanze den Namen *Angelica moschata* gab. Niemand wird aber bezweifeln wollen, der nur einmal den anatomischen Bau dieser Wurzel untersucht hat, dass dieselbe von einer Umbellifere abstammt, was auch jetzt bekanntlich von den meisten Pharmakognosten als vollkommen begründet angenommen wird. Später glaubte ein Russe Namens Murawjeff **) ein Alkaloid, das Erste in der Familie der Umbelliferen, darin entdeckt zu haben, welches er Sumbulin nannte und von dem er kaum etwas mehr als den Namen mitgetheilt hat.

*) Wiggers' Jahresb. VIII. p. 39.

**) Med. Zeit. Russlands. X. p. 249.

Da die Moschuswurzel in der neuesten Zeit in der Medicin vielfach angewandt und empfohlen worden ist, so glaubte Herr Professor Zwenger, dass eine genauere chemische Untersuchung derselben wünschenswerth erscheinen müsse. In Folge dessen wurde ich veranlasst eine solche auszuführen, deren Resultate ich in Folgendem mitzutheilen mir erlaube.

Zuerst wurde, um vor allen Dingen den wohlriechenden Stoff zu isoliren, die Wurzel zerschnitten und wiederholt mit Aether auf dem Wasserbade ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des letzten Restes Aether zurückbleibende, angenehm riechende Balsam wurde mit Wasser destillirt, wobei man aber nur wenige Tropfen eines blassgelben ätherischen Oeles erhielt. Dasselbe ist leichter als Wasser und nur wenig darin löslich, in Weingeist und Aether löst es sich dagegen leicht. Die Lösung reagirt neutral, verharzt sich aber schnell an der Luft, wobei es sauer, dickflüssiger und dunkler wird. Der Geruch ist im concentrirten Zustande sehr intensiv, er ähnelt mehr dem Geruche der Angelicawurzel als dem von Moschus, in verdünnterem dagegen tritt derselbe nach letzterem bestimmter hervor. Es wird demnach der Geruch der Moschuswurzel nicht durch einen Zersetzungsprocess hervorgerufen, wie man beim Moschus anzunehmen genöthigt ist, sondern es beruht derselbe hier vielmehr auf der Anwesenheit dieses ätherischen Oels. Mit Salpetersäure erwärmt löst es sich mit violetter später gelb werdender Farbe auf, mit concentrirter Schwefelsäure wird es braungelb gefärbt und gelöst, beim Erhitzen damit tritt Verkohlung ein.

Die Ausbeute dieses Oels ist so gering, dass es mir nicht gelang, selbst bei Anwendung grösserer Wurzeln, so viel zu erhalten, um eine nähere chemische Untersuchung darüber anstellen zu können. Zur völligen Verjagung des Wassers wurde der Retorteninhalt in einer Porcellanschale längere Zeit gekocht und das nach dem Erkalten brüchig gewordene Harz der trocknen Destilla-

tion unterworfen. Es geht zuerst ein Drittel eines blassen, nachher grünlichen, dünnflüssigen Oels mit einem deutlichen Kreosotgeruch über, alsdann folgen dichte, weisse Dämpfe, die sich leicht zu einem blauen Oel verdichten, worin sich mitunter Krystallnadeln finden, die den Retortenhals strahlig-krystallinisch überziehen, oft auch vom Oel in Lösung erhalten werden. Dieses blaue Oel wurde in einer Retorte gesondert aufgefangen und beträgt ungefähr ein Achtel des angewandten Harzes. Das hierauf folgende Destillationsproduct wird dickflüssiger und grün, dann gelb, braun und theerartig, welches ebenfalls gesondert aufgefangen wurde. In der zum Glühen des Bodens erhitzten Retorte bleibt eine schwarze poröse Kohle zurück, die leicht herausgehoben werden kann. Da die mit Aether wiederholt extrahirte Wurzel an Weingeist noch immer Stoffe abgab, die bei der trocknen Destillation sich ähnlich verhielten, so wurden später, um die Ausbeute zu vermehren, grössere Mengen Wurzeln bloss mit Weingeist ausgezogen, wobei jedoch aus dem Balsam durch Destillation mit Wasser, kein nach Moschus riechendes Sumbulöl erhalten werden konnte. Einestheils liess sich der Weingeist nicht völlig ohne Verlust des ätherischen Oels verjagen, anderntheils enthielt das über den Balsam destillirte Wasser neben dem Oel noch Weingeist beigemengt, so zwar, dass es mir nicht gelingen konnte, das Oel auf diesem Wege zu isoliren.

Von den Producten der trocknen Destillation wurde zunächst das blaue Oel einer genaueren Untersuchung unterworfen. Die oben erwähnten Krystalle, die sich aus dem blauen Oel, klein, weiss und strahlig-gruppirt absondern, wurden durch längeres Stehenlassen mit Wasser bei niederer Temperatur, wie es schien, vollständig ausgeschieden. Bei dieser Gelegenheit will ich noch bemerken, dass bei vorsichtig geleiteter langsamer Destillation die Krystalle nur in der Periode aufzutreten pflegen, wo das blaue Oel übergeht, und weder vorher noch nachher erscheinen.

Das durch Filtration vom Wasser und den Krystallen getrennte Oel enthielt noch von dem blassgelben Oel, was zuerst bei der Destillation aufgetreten war, beigemischt, wie mir die wiederholte Destillation, behufs Reindarstellung des blauen Oels bewies. Bei 150° C. fängt es an scheinbar zu sieden, indem Wasser und ein blasses Oel übergeht, zwischen 200° C. und 280° C. zeigt sich ein hellblaues, bei 285° C. bis 325° C. geht ein ganz intensiv dunkelblaues Oel in die Vorlage über. Da aber der Siedepunct dieses durch wiederholte Destillation so rein als möglich dargestellten blauen Oels nie constant geblieben ist und sich auch eine theilweise Zersetzung bei der Destillation gezeigt hatte, wie die zurückgebliebene theerartige Masse bewies, so habe ich es für unnöthig erachtet die Formel dieses Oels durch eine Elementaranalyse festzustellen, da ja von einer chemisch reinen Substanz hier nicht die Rede sein konnte.

Da ich die Beobachtung gemacht hatte, dass sich beim Schütteln des Oels mit Wasser unmittelbar an der Berührungsfläche beider, die Krystalle ausschieden, so vermuthete ich, dass dieselben wohl durch Wasseraufnahme entstanden wären, ähnlich vielleicht dem Terpeninöl, das mit Wasser in Berührung gebracht Terpeninölhydrat zu bilden fähig ist. Versuche, die ich darüber anstellte, ergaben jedoch ein negatives Resultat und bewiesen, dass der betreffende Körper nur im Oel aufgelöst enthalten war.

Das Oel, das einen eigenthümlichen nicht besonders angenehmen Geruch besitzt, ist leichter als Wasser, löst sich darin nur spurenweise auf, wodurch dasselbe eine schwach blauschillernde Farbe annimmt. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Durch Behandeln mit Aetzammoniak, Chlor, Jod, saurem schwefligsaurem Natron, Salzsäure und chlorsaurem Kali etc. wurden keine Zersetzungsproducte beobachtet, die eine besondere Aufmerksamkeit beansprucht hätten. Durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich namentlich Oxal-

säure. Mit einem Ueberschusse von Kali destillirt, erhält man zuerst ein sehr blassblaues nach Bergamottbirnen riechendes Oel, später geht unverändertes blaues Oel über. Der Rückstand mit Schwefelsäure destillirt, gab eine Flüssigkeit, die entschieden nach Baldriansäure roch, und wenn überhaupt Angelicasäure in der Moschuswurzel anwesend sein sollte, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass sie als Zersetzungsproduct dieses blauen Oels erhalten worden ist.

Von dem römischen Kamillenöl ist es nämlich bekannt, dass wenn es mit Kalihydrat erhitzt wird, der sauerstoffhaltige Bestandtheil dieses Oels unter Entwicklung von Wasserstoff in Angelicasäure umgewandelt wird. Da nun Reinsch die Angelicasäure durch Behandeln des Sumbulextractes mit Kali gewonnen hat, und da ferner nachgewiesen ist, dass unter diesen Verhältnissen bei der Destillation mit Schwefelsäure die Angelicasäure in Baldrian- und Propionsäure *) zu zerfallen die Neigung hat, so haben diese Thatsachen Anhaltspuncte um die Angaben von Reinsch wahrscheinlich zu machen, obgleich ich diesem Gegenstande nur eine oberflächliche Berücksichtigung schenken konnte.

Was nun die Krystalle betrifft, die bei der trocknen Destillation aufgetreten waren, so sind dieselben der wesentliche Gegenstand vorliegender Untersuchung. Um sie rein zu erhalten und namentlich das blaue Oel von denselben zu trennen, verfährt man am besten in dieser Weise, dass man die Krystalle abfiltrirt und zwischen Fliesspapier presst, wodurch das Oel und das sauer reagirende Wasser grösstentheils entfernt werden, während die Krystalle mit schmutzig weisser Farbe auf dem Filter zurückbleiben. Die so erhaltenen, zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle wurden darauf wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und zwar so lange bis sie

*) S. Chiozza in Erdmann's Journ. für prakt. Chem. Bd. 61. Heft 4. pag. 234, und Sachse, Zeitschr. für Pharm. 1856. No. 4. pag. 49 — 51.

vollkommen weiss erschienen, was nach 4- bis 6maliger Krystallisation zu gelingen pflegte. Würde man, wie ich dieses früher gethan habe, die Krystalle mit der wässerigen Flüssigkeit, nachdem man das Oel vorher auf mechanische Weise entfernt hatte, erhitzen und durch Umkrystallisiren aus dieser sauren, wässerigen Flüssigkeit zu reinigen suchen, so erhielte man ein sehr schlechtes Resultat, indem dann die Krystalle, die sich ausscheiden, so gefärbt erhalten werden, dass durch ferneres Umkrystallisiren dieselben nur sehr schwer zu reinigen sind. Die Krystalle, deren ich den Namen Umbelliferon aus weiter unten zu entwickelnden Gründen geben will, lösen sich in kaltem Wasser wenig, hingegen leicht in kochendem Wasser auf. Nimmt man ein Gefäss, worin die bei höherer Temperatur gesättigte wässerige Lösung der Krystalle sich befindet und stellt dasselbe zum allmäligen Abkühlen in ein anderes Gefäss mit heissem Wasser, so erhält man das Umbelliferon mitunter in $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll langen, weissen, schwach seidenglänzenden, concentrisch-gruppirtten, nadelförmigen Kryställchen, die unter dem Mikroskope als rhombische Prismen sich darstellen und vollkommen farblos sind. Lässt man hingegen aus einer concentrirten Lösung das Umbelliferon durch rasches Erkalten sich ausscheiden, so erhält man einen Krystallbrei, der aufs Filter nach dem Trocknen eine verfilzte seidenglänzende Masse darstellt, welche sich zusammenhängend von demselben abheben lässt.

Die wässerige Lösung reagirt neutral und erscheint beim durchfallenden Lichte vollkommen wasserhell, beim reflectirten Lichte hingegen zeigt die Lösung dieselbe blaue Farbe, wie man sie beim Aesculin zu bewundern pflegt. Durch Zusatz von wässerigen alkalischen Flüssigkeiten wird die Intensität der blauen Farbe noch erhöht, während im Allgemeinen Säuren dieselbe zum Verschwinden bringen. In Aether, Weingeist und Chloroform lösen sich die Krystalle ausnehmend leicht.

Das Umbelliferon ist geschmacklos und besitzt bei

gewöhnlicher Temperatur kaum einen Geruch, beim sehr schwachen Erwärmen dagegen tritt ein Geruch auf, der entschieden an den des Cumarins erinnert, derselbe Geruch zeigt sich auch beim Kochen der wässerigen Lösung. Beim stärkeren Erhitzen des Umbelliferons zeigt der Geruch grosse Aehnlichkeit mit dem des Weichselholzes und erhitzt man es bis zum Schmelzen, so erhält der Dampf desselben einen Beigeruch nach Zimmtöl.

Es schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur, nämlich bei 240° C. zu einem schwach gelblichen Oel, was beim Erkalten vollkommen krystallinisch erstarrt und lässt sich vollständig ohne einen Rückstand zu hinterlassen sublimiren. Die Sublimation zeigt sich aber schon vor dem Schmelzen und man ist daher genöthigt zum Zwecke der Analyse, um keinen Verlust zu erleiden, dasselbe nur in geschlossenen Räumen zu trocknen. Salpetersäure verwandelt das Umbelliferon in Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe in der Kälte mit blauschillernder Farbe auf, die intensiver erscheint als die der wässerigen Lösung, wahrscheinlich weil die Quantität die sich gelöst hat, viel grösser ist, mit Wasser verdünnt verschwindet dieselbe beinahe ganz, tritt aber nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Ammoniak wieder ein. Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Umbelliferon zu einer schmutzig-grün schillernden Flüssigkeit auf, die mit Barytwasser neutralisirt das Umbelliferon unzersetzt in Lösung enthält. Andere Säuren, z. B. Salzsäure, Essigsäure, lösen die Krystalle gleichfalls ohne Zersetzung auf und nach dem Erkalten scheiden sie sich unverändert wieder ab. Durch Chlor werden die trocknen Krystalle von Umbelliferon kaum angegriffen, in der wässerigen Lösung wird es durch Chlor aber rasch zersetzt, indem sich eine geringe Menge eines chocoladefarbenen Pulvers ausscheidet.

Es ist mir nicht gelungen eine Verbindung des Umbelliferons mit einem Metalloxyd darzustellen; denn alle Lösungen, die ich versucht habe, gaben ein negatives

Resultat, nur basisch-essigsames Bleioxyd machte eine Ausnahme und erzeugte einen weissen Niederschlag, der ähnlich dem Aesculinbleioxyd *) beim Auswaschen mit Wasser eine beständige Zersetzung erfuhr, so dass eine chemische Analyse dieser Verbindung nicht ausführbar war. Manche Lösungen der Metalloxyde werden beim Kochen mit Umbelliferon reducirt, z. B. wird aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Silber als schwarzes Pulver ausgeschieden, ebenso wird Goldchlorid zersetzt, aber hierbei scheidet sich das Gold theilweise als metallglänzender Spiegel aus. Mit Kupferoxydkali giebt es auffallender Weise kaum oder wenigstens zweifelhafte Reductionerscheinungen.

Die bei 100° C. getrockneten Krystalle wurden mit chromsaurem Bleioxyd auf die bekannte Weise der Elementaranalyse unterworfen.

0,1686 Grm. Substanz gaben 0,4124 Kohlensäure und 0,0600 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . .	66,67
Wasserstoff . . .	3,91
Sauerstoff . . .	29,42
	<hr/> 100,00.

Die Quantität Umbelliferon, die ich auf diese Weise von der Moschuswurzel erhielt, war sehr gering und da dieselbe, wie schon oben erwähnt, zu den Umbelliferen gehört, so versuchte ich, ob dieser Körper nicht auch aus andern Gliedern dieser Familie zu erhalten sei. Und zwar wurde ich zunächst darauf geleitet, das Galbanum oder Mutterharz zu untersuchen, weil Pelletier **) schon früher bemerkt hatte, dass dasselbe beim Erhitzen auf 140° bis 150° C. ein blaues Oel frei werden lässt und ich darin eine gewisse Analogie mit dem Sumbulextract zu finden glaubte. Dieses Gummiharz (von *Ferula eru-*

*) Zwenger. Liebig's Annal. Bd. XC. pag. 63.

**) Muspratt techn. Chem. Bd. II. pag. 1092.

bescens B. stammend) wurde auf dem Wasserbade mit Weingeist ausgezogen, sodann der Auszug durch Destillation vom Weingeist befreit und das zurückgebliebene Harz so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten fest und brüchig wurde. Wird diese letzte Vorsichtsmaassregel versäumt, so ist bei der nachherigen trocknen Destillation ein Uebersteigen nicht zu vermeiden. Diese Destillation selbst wurde bei allmählig verstärktem Feuer so lange fortgesetzt, bis theerartige Producte auftraten. Zuerst ging ein gelbliches Oel mit entschiedenem Geruch nach Galbanumharz über, darauf folgte eine milchige stark sauer reagirende Flüssigkeit, alsdann ein grünliches Oel, dem alsbald das blaue folgte. Die zuletzt erscheinenden theerartigen Producte wurden weiter nicht aufgefangen. Ich brauche hier wohl kaum zu erwähnen, dass die einzelnen Destillationsproducte, wie ich sie der Reihe nach aufgeführt habe, gesondert aufgefangen sind. In der Periode, wo das blaue Oel auftritt, zeigt sich auch hier, zwar nicht immer aber doch öfters, ähnlich wie beim Sumbulextract, die Bildung von mehr oder weniger deutlich ausgebildeten Krystallen. Dass diese Krystalle nicht ständig sichtbar sind und sich in manchen Fällen in dem blauen Oel gelöst erhalten, mag auch die Ursache sein, warum sich dieselben der Beobachtung Pelletier's vollständig entzogen haben. Würde man das Galbanum direct, ohne einen weingeistigen Auszug zu machen, destilliren, so erhält man zwar im Allgemeinen dieselben Producte, obgleich statt des blauen ein mehr grünes Oel überzugehen pflegt, aber das Gummiharz schäumt so stark, dass bei der grössten Retorte ein Uebersteigen der Masse nicht zu vermeiden ist. Bei dieser Gelegenheit will ich zu bemerken nicht vergessen, dass wenn man die Glasretorte zum nochmaligen Gebrauche retten will, man keinesfalls länger destilliren darf, als bis die theerartigen Producte zu erscheinen anfangen; man kann dann den Rückstand leicht durch Digeriren mit Königswasser, in welchem er sich

fast völlig auflöst, entfernen. Wird die Destillation weiter fortgesetzt, so ist die Reinigung der Retorte mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Die Krystalle aus dem blauen Oel des Galbanumharzes wurden ganz in derselben Weise gewonnen und rein dargestellt, wie ich oben bei der Moschuswurzel angegeben habe, dieselben verhielten sich in Bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz wie das Umbelliferon. Folgende Analyse beweist die Identität mit demselben.

0,103 Grm. Substanz lieferten nach dem Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,249 Kohlensäure und 0,036 Wasser.

In 100 Theilen sind also enthalten:

Kohlenstoff . . .	66,54
Wasserstoff . .	3,85
Sauerstoff . . .	29,61
	<hr/> 100,00.

Die Ausbeute an Umbelliferon aus dem Galbanumharze ist viel bedeutender als die aus dem Harze der Moschuswurzel, denn ich erhielt aus 8 Unzen Harz ungefähr 0,89 Grm. des reinen Körpers oder 0,83 Procent, während das Moschuswurzelharz kaum die Hälfte lieferte.

Unterwirft man den Stinkasand, *Gummi asa foetida* (*Ferula asa foetida* L. oder *Nartex asa foetida* Falk.) der trocknen Destillation, so erhält man unter ähnlichen Erscheinungen gleichfalls Umbelliferon. Unter neun, von verschiedenen Handelshäusern bezogenen Sorten, fand ich, dass nur die theuersten erhebliche Ausbeute lieferten. Ordinaire *Asa foetida* gab nur wenige, die schlechteste Sorte gar keine Krystalle, jedoch konnten noch Spuren von Umbelliferon in dem blauen Oele der letzteren nachgewiesen werden, wenn man dasselbe mit Wasser auskochte und die Lösung durch Kohle filtrirte, im Filtrat trat dann nach Zusatz von Ammoniak die charakteristische blaue Farbe zwar schwach aber doch deutlich auf. Obgleich sich das blaue Oel in Wasser etwas löst,

so konnte ein Irrthum durch dieses nicht hervorgerufen werden, weil die Kohle dasselbe vollkommen bindet und zurückhält, wie auch Versuche gelehrt hatten.

Es wurde auf dieselbe Weise wie beim Galbanum auch *Asa foetida* mit Weingeist ausgezogen und der harzige Rückstand dieses Auszuges der trocknen Destillation unterworfen. Man erhielt hier ganz wie bei dem vorigen erst ein farbloses in dicken Schichten gelbliches Oel von durchdringendem *Asa foetida*-Geruch, dann ein wässeriges, saures Product, darauf folgte ein grünes und zuletzt nur wenig blaues Oel, welches aber mehr den Geruch nach Kreosot als nach *Asa foetida* zeigte. Unterwirft man das Gemenge der fractionirten Destillation, so lassen sich das saure Wasser, das gelbe, grüne und blaue Oel sicher und scharf trennen. In letzterem zeigen sich nur bei den allerbesten Sorten und auch da nur in geringer Menge gleich Krystalle von Umbelliferon. Um das Extrahiren mit Weingeist zu umgehen, versuchte ich die *Asa foetida* direct in einer eisernen Retorte der Destillation zu unterwerfen, die Ausbeute an Krystallen war aber selbst bei der besten Sorte sehr unbedeutend und es ist durchaus nothwendig, um das Umbelliferon aus der *Asa foetida* zu erhalten, sich erst einen spirituösen Auszug darzustellen.

Die gereinigten Krystalle, die auch hier wieder dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften besaßen, wie die oben beschriebenen, gaben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,165 Grm. Substanz gaben 0,4018 Kohlensäure und 0,0604 Wasser.

II. 0,1101 Grm. Substanz lieferten 0,2812 Kohlensäure und 0,0383 Wasser.

	I.	II.
Kohlenstoff	66,46	66,75
Wasserstoff	3,83	3,82
Sauerstoff	29,71	29,43
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die Ausbeute betrug bei der besten Sorte aus 8 Unzen Harz 0,67 Grm. oder 0,28 Proc. reines Umbelliferon.

Gummi sagapenum (von *Ferula persica* stammend) gab bei der directen trocknen Destillation unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie ich sie bei Galbanum beschrieben habe, verhältnissmässig viele und leicht zu reinigende Krystalle von Umbelliferon und es schien, dass das persische sowohl, wie das levantische Sagapen in Bezug auf die Ausbeute sich ziemlich gleich verhielten. Im Durchschnitt von mehreren Destillationen wurden aus je 8 Unzen Harz 0,76 Grm. oder 0,32 Procent Umbelliferon gewonnen.

Auch hier ergab die Elementaranalyse, so wie die übrigen Eigenschaften die Identität mit Umbelliferon.

0,135 Grm. Umbelliferon gaben 0,3296 Kohlensäure und 0,0460 Wasser.

In Procenten ausgedrückt:

Kohlenstoff . . .	66,58
Wasserstoff . . .	3,78
Sauerstoff	29,64
	<hr/> 100,00.

Das Panaxgummi, *Gummi opopanax*, aus einer Pastinakart des südlichen Europas gewonnen, lieferte bei der trocknen Destillation, ohne dass blaues Oel überging, ebenfalls diese Krystalle, jedoch war die Ausbeute von diesem theuersten Gummiharze so gering, dass ich eine Elementaranalyse anzustellen unterlassen musste, doch war der Schmelzpunkt (240° C.) und die sonstigen so auffallenden Eigenschaften dieses Körpers mit dem vorhergehenden so übereinstimmend, dass die Krystalle nichts Anderes als Umbelliferon sein konnten.

Nun wurden die Harze folgender bei uns vorkommenden Umbelliferen, die vermittelt Weingeist aus den Wurzeln ausgezogen waren, der trocknen Destillation unterworfen:

- 1) *Radix levistici* von *Ligusticum levisticum* L.,
- 2) „ *angelicae* von *Angelica Archangelica* L.,

3) *Radix meu* von *Meum athamanticum* Jcq. und

4) „ *imperatoriae* von *Imperatoria Ostruthium* L. abstammend, wobei ganz ähnliche Erscheinungen eintraten, wie ich sie oben bei der Moschuswurzel speciell angegeben habe. Obgleich die Ausbeute bei den meisten eine geringe und unbedeutende war, so konnte dennoch das so leicht sich charakterisirende Umbelliferon in den Destillationsproducten mit Sicherheit erkannt und nachgewiesen werden, da die gewonnenen Krystalle nicht nur einen gleichen Schmelzpunct hatten, sondern auch den eigenthümlichen Geruch und durch die blauschillernde wässerige Lösung sich mit dem Umbelliferon identisch erweisen. Es schien demnach, als wenn dieser Körper aus allen Umbelliferen erhalten werden könnte.

Nur eine einzige Ausnahme fand ich bei dieser Familie. Das *Gummi ammoniacum*, von einer *Ferula*-Art aus Persien und Nordafrika stammend, lieferte bei der trocknen Destillation kein dem Umbelliferon ähnliches Product. Dieses auffallend verschiedene Verhalten zeigte sowohl das im Handel vorkommende persische als afrikanische Ammoniakgummi. Es wurden fünf Sorten dieses Gummiharzes, von verschiedenen Quellen bezogen, untersucht und weder die directe Destillation der Substanz noch der weingeistige Auszug lieferte Producte, in denen sich die Anwesenheit des Umbelliferons hätte nachweisen lassen.

Da nach vorliegender Untersuchung alle Umbelliferen, mit Ausnahme des *Gummi ammoniacum*, bei der trocknen Destillation diesen Körper lieferten, so habe ich den Namen Umbelliferon für diese Substanz, trotz seiner unbequemen Länge, wählen zu müssen geglaubt. Das Nichtauftreten des Umbelliferons beim *Gummi ammoniacum* hat etwas räthselhaftes, da doch mit Bestimmtheit nachgewiesen sein soll, dass dasselbe von einer Umbellifere abstammt.

In den *Annalen der Chemie*, Bd. 90. S. 63. erwähnte Herr Prof. Zwenger eines Körpers, welcher aus der

Seidelbastrinde erhalten war und gleichfalls mit diesem Umbelliferon die grösste Aehnlichkeit zeigte. Die charakteristische blaue Färbung der wässerigen Lösung, die durch Alkalien bedeutend erhöht wurde, der angenehme Geruch beim Erhitzen und der Schmelzpunkt bewiesen mir vollkommen, dass derselbe mit Umbelliferon identisch sei.

Demnach konnte das Umbelliferon auch aus Substanzen erhalten werden, die nicht von Umbelliferen abstammten, weshalb ich auch meine Versuche auf andere Harze ausdehnte, in Folge dessen eine Reihe von Harzen in der bekannten oben angegebenen Weise untersucht wurden. Nämlich:

- 1) *Resina elemi* von *Icica icicariba* DC.,
- 2) „ *anime* von *Hymenea cōurbaril* L.,
- 3) „ *dummarae* von *Agathis loranthifolia* Salisb.,
- 4) „ *copal* von verschiedenen *Hymenea*-Arten,
- 5) „ *olibani* von *Boswellia serrata* Stach.,
- 6) „ *sandaracae* von *Callitris quadrivalvis* Vent.,
- 7) „ *mastichis* von *Pistacia lentiscus* L.,
- 8) „ *laccae* v. verschiedenen Pflanzen des Orients, besonders Urticaceen, Euphorbiaceen, Rhamneen und Papilionaceen abstammend, und
- 9) *Gummi-resina myrrhae* von *Balsamodendron myrrha* Ehrbg. gewonnen.

Es ist mir aber nicht gelungen, in allen diesen Harzen auch nur eine Spur Umbelliferon in den Destillationsproducten derselben nachzuweisen und steht nach diesen Untersuchungen das Auftreten des Umbelliferons in dem Harze von *Daphne Mezereum* L. ebenso vereinzelt da, als das Nichtauftreten dieses Körpers bei *Gummi-resina ammoniacum*, was, wie ich schon oben erwähnt habe, das einzige Harz aus den Umbelliferen war, das als Zersetzungsproduct kein Umbelliferon lieferte.

Da ich ferner oben erwähnt habe, dass concentrirte Schwefelsäure das Umbelliferon zwar auflöse, aber nicht zersetze, selbst nicht beim anhaltenden Kochen damit, so

glaubte ich durch Einwirkung dieser Säure auf die Umbelliferen-Harze gleichfalls diesen Körper gewinnen zu können und hoffte auf diese Art eine grössere Ausbeute zu erlangen.

Zu diesem Zwecke übergoss ich zunächst *Asa foetida* mit concentrirter Schwefelsäure von 1,75 spec. Gewicht, welche dieses Gummiharz unter starkem Erwärmen bis circa 80° C. nach und nach zu einem schwarzrothen, nach schwefliger Säure riechenden Brei umwandelte. Nachdem die erste Einwirkung vorüber war, wurde der erstarrte Brei erwärmt, mit dem dreifachen Volumen Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat, welches den Geruch nach *Asa foetida* ganz verloren hatte, wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit, die eine blauschillernde, gelbgefärbte Lösung darstellte, im Wasserbade eingedampft. Aus diesem Rückstande wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren zuerst aus Aether, später aus Wasser, Krystalle von Umbelliferon erhalten, die Ausbeute war aber viel geringer und die Reindarstellung viel umständlicher. Hieraus geht hervor, dass durch die zersetzende Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure gleichfalls dieser Körper gewonnen werden kann, wie ich mich denn auch überzeugt habe, dass alle die oben erwähnten Gummiharze der Umbelliferen bei einer ähnlichen Behandlung gleichfalls Umbelliferon zu liefern die Fähigkeit haben.

Wie sich von selbst versteht, lieferte das *Gummi ammoniacum*, so wie die oben angeführten Harze aus andern Pflanzenfamilien, bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure kein Umbelliferon *).

Indem ich die Analysen des Umbelliferons, aus verschiedenen Materialien erhalten, hier zusammenstelle, wird man am besten deren Uebereinstimmung erkennen.

*) Ferner wurden noch folgende Harze und Gummiharze, wie *Resina guajaci*, *lutea*, *succinum*, *benzoe*, *tacamahac.* *hederae*, *ladanum*, *alba*; *Kino*, *Aloë*, *Euphorbium*, *Gutti*, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, ohne jedoch eine Spur von Umbelliferon auffinden zu können.

Aus Sumbulwurzel	Galbanum	Asa foetida		Sagapen
I.	I.	I.	II.	I.
Kohlenstoff... 66,67	66,54	66,46	66,75	66,58
Wasserstoff .. 3,91	3,85	3,83	3,82	3,78
Sauerstoff 29,42	29,61	29,71	29,43	29,64
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Daraus lässt sich als einfachster Ausdruck die Formel $C^{12}H^4O^4$ berechnen.

Diese Formel giebt in 100 Theilen:

12 Aeq. Kohlenstoff	=	72	66,67
4 „ Wasserstoff	=	4	3,70
4 „ Sauerstoff	=	32	29,63
		108	100,00.

Wie man aus diesen Analysen sieht, ist dieser Körper ein Kohlenhydrat und die betreffende Formel ist die des Chinons und der Melangallussäure; diese Körper sind demnach mit dem Umbelliferon isomer oder polymer.

Da die Ausbeute viel geringer war, wenn man zum Zwecke der Darstellung des Umbelliferons Schwefelsäure anwandte, so war die Möglichkeit vorhanden, dass durch den Einfluss der Schwefelsäure auf dieses Kohlenhydrat eine Umwandlung in Zucker oder einen ähnlichen Körper statt gefunden hatte, wodurch der Verlust erklärlich wäre. Ein directer Versuch mit reinem Umbelliferon und verdünnter Schwefelsäure bewies jedoch, dass beim längeren Erwärmen kein Wasser aufgenommen wurde und keine Umänderung dieser Art statt fand.

Die höchst interessante Zersetzung, die das Chinon durch Reductionsmittel erfährt, veranlassten mich auch hier diese Reagentien auf das Umbelliferon einwirken zu lassen, um eine ähnliche Umwandlung hervorzurufen, doch gaben alle Versuche in dieser Beziehung ein negatives Resultat.

Da mir durch keine Methode es gelungen war, trotz der vorsichtigsten Versuche, das Umbelliferon direct aus den Harzen auszuziehen, sondern wo es auftrat, immer, wie die Darstellungsweise zeigt, als Zersetzungsproduct

erhalten wurde und da ferner neben der Schwefelsäure auch andere Säuren, namentlich Salzsäure, zersetzend auf die Harze einwirken und das Umbelliferon frei werden liessen, so hatte ich allen Grund anzunehmen, dass das Umbelliferon als Paarling mit irgend einem Körper verbunden anwesend sein müsse. Versuche, die ich deshalb mit *Asa foetida* anstellte, zeigten nur, dass der Mutterkörper eine harzige Säure sei, die ich weiss, amorph und ziemlich rein erhalten habe und welche auf-ähnliche Weise behandelt wie die Harze, das Umbelliferon frei werden liess. Was diese Säure betrifft, so sind meine Versuche darüber im Augenblick noch nicht zum Abschluss gekommen. Ich muss mir vorbehalten, in einer späteren Abhandlung das Nähere darüber mitzutheilen und dadurch wird erst die vorliegende Untersuchung, wie ich sehr wohl weiss, einen vollkommenen wissenschaftlichen Abschluss erhalten.

Ueber die schwarze Färbung, welche ein silberner Löffel durch Salmiaklösung annimmt;

von

Ed. Harms.

Ein mit Salmiaklösung benetzter silberner Löffel läuft an der Luft schwarz an. Diese Reaction geht auch im Dunkeln vor sich, so dass also die Gegenwart von Licht ohne Einfluss ist. Die Ursache dieser allgemein bekannten Thatsache scheint nicht hinlänglich constatirt und dürften deshalb meine weiteren Versuche gerechtfertigt sein. Wetzlar zeigte, dass ein silberner Löffel nur dann beim Befeuchten mit Salmiaklösung eine schwarze Farbe annimmt, wenn er Kupfer enthält oder wenn sich ein Kupferstück in der Lösung befindet, denn zuerst muss einfach Chlorkupfer erzeugt werden, damit die wässrige Lösung von einfach Chlorkupfer metallisches