keine eigentliche Fäulniß ein. In 2 Fällen unter 15 blieben indess die niederen Organismen ganz aus. (Compt. rend. Juli 1874. p. 173.).

22) Putzeys, F., Ueber die Abiogenesis Huizinga's. (Pflüger's Archiv. 1874. IX. 391 — 398). Die Versuche des Verf. schlossen sich in der Zusammensetzung der angeblich „Bakterien erzeugenden“ Flüssigkeit denen H.'s an, dagegen benutzte Vf. Röhren, die er zuschmolz und dann in ein Wasserbad von 100° eine Stunde lang versenkte, statt der Thonplatten, die H. zum Verschluss seiner Kolben anwendete. Zahlreiche, vielfach modificirte Versuche führten den Verf. zu dem Resultate, dass in den betreffenden Flüssigkeiten niemals eine Entwicklung von Bakterien eintrat, wenn die Röhren eine Stunde lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt waren; dagegen noch bei 60 — 80° ohne Ausnahme. Verf. bemängelt die von H. angewandten Thonplatten, weil dieselben keine absolute Garantie für die Zurückhaltung aller Keime in der Luft bieten. (Centr.-Bl. f. medic. Wiss. 1874. Nr. 54. p. 862.).

23) Eine auffallende Wirkung der Salicylsäure gegen Gährung und verwandte Processe wurde von Kolbe und E. v. Meyer eingehend nachgewiesen. (Journ. f. prakt. Chem. X. 89. 1874. (Sep.-Abz. p. 21.).

Notizen über Cubebencampher.

Von Ed. Schaer und G. Wyss in Zürich.

Vor einigen Monaten gelangten wir durch Zufall in den Besitz einer kleinen Probe lange aufbewahrten Cubebenöles, welches durch eine quantitativ höchst auffallende Abscheidung des als Cubebencampher bezeichneten Körpers willkommene Gelegenheit zur Constatirung gewisser Eigenschaften dieses Stearoptens bot, hinsichtlich dessen in der Litteratur noch wesentlich verschiedene Angaben vorliegen.

Die in Rede stehende Substanz, gegenwärtig als Cubebencampher oder Cubebenhydrat, von früheren Autoren vor

Auffindung des wirklichen Cubebins auch wohl mit letzterem Namen bezeichnet, wurde zuerst von Müller (Apoth. in Aachen) beobachtet und 1832 in den *Annal. d. Chem. u. Pharm.* (II. 90) in seinem Auftreten und seinen allgemeinen Eigenschaften beschrieben. Ein Jahr später (1833) folgte eine Arbeit von Blanchet und Sell (*Ann. Ch. Pharm.* VI. 294) in der neben Besprechung der schon von Müller beschriebenen Verhältnisse besonders die physikalischen Eigenschaften (rhombische Krystallform; 68° Schmelzpunkt, $150-155^{\circ}$ Siedepunkt) erwähnt und ausserdem aus 2 Analysen die mit den damaligen analytischen Resultaten gut stimmende Formel $C^{16}H^{28}O$ abgeleitet wird.

In demselben Jahre, doch etwas später, veröffentlichte auch Winkler (*Annal. Chem. u. Ph.* VIII. 203) seine Versuche über den Cubebencampher. Er erhielt aus 2 Pfund Cubeben 20 Drachmen äther. Oels, aus dem sich bei 1° Reaum. nach einiger Zeit 2 Drachmen des Stearoptens ausschieden. Dasselbe bestand aus Krystallen des rhombischen Systems (nach Bestimmung durch Kobell), zeigte einen Schmelzpunkt von $55-56^{\circ}$ R. (70° C.), einen Siedepunkt von $120-124^{\circ}$ R. ($150-155^{\circ}$ C.) und wurde „durch Behandlung mit Salpetersäure in ein braunes, bitterlich balsamisch schmeckendes, in Alkohol und Aether lösl. Harz verwandelt.“

Von diesem Zeitpunkte an werden unsere Kenntnisse über den Cubebencampher durch weitere Bearbeiter der Chemie der Cubeben, so Soubeiran und Capitaine (1840) und Bernatzik (1865) in den Hauptpunkten kaum wesentlich vermehrt und erst Schmidt war es vorbehalten, 1870 in einer gründlichen, vortrefflichen Arbeit (gekrönte Preisfrage der Hagen-Buchholzeschen Stiftung; veröffentl. in diesem Archiv CXCI. 1—49) neues Licht und bestmögliche Klarheit in die chemische Erkenntniss der Hauptbestandtheile der Cubeben zu bringen. Hierbei wurde besonders auch bezüglich des sogen. Cubebencamphers entscheidend nachgewiesen, dass derselbe, in den frischen Früchten nicht enthalten, sich erst bei der Aufbewahrung unter Einfluss der Atmosphärien bildet, daher auch nur durch Abkühlung des aus alten Cubeben dar-

gestellten Oeles erhältlich ist. In vollkommenem Einklang mit diesem Sachverhalt steht auch die öfters beobachtete Sublimation kleiner Camphercrystalle auf die freien Wände der Vorrathsgefässe von Pulv. Cubeb. sowie die soeben von uns angeführte spontane Ausscheidung des Stearoptens aus sehr altem Oel. Dass auch die übrigen Angaben Schmidt's hinsichtlich unserer Substanz durch die neuerdings angestellten Bestimmungen durchaus bekräftigt werden, wird sich aus den folgenden Zeilen ergeben.

Die oben erwähnte Oelprobe betrug ungefähr 25 g., zeigte bei rein gelblicher Farbe dickflüssige Consistenz und liess die bedeutende Ausscheidung von Stearopten in Folge des nur wenig differirenden Refractionsvermögens des letztern nur undeutlich erkennen; das Oel schien von dünnen Membranen mit regelmässigen Contouren durchzogen zu sein und liess beim Ausgiessen die theilweise sehr grossen, mehrere Centimeter langen, circa 1 Cm. dicken Krystalle (anscheinend rhombische Octaëder mit beigemengten rhomb. Prismen im Gefässe zurück, aus dem sie erst nach Zertrümmerung desselben und zwar in einer Quantität von 5—6 g. erhältlich waren. Es dürfte diess wohl die relativ reichlichste Abscheidung von Cubebencampher aus Oel sein, welche, wenigstens den Angaben der chem. Literatur zufolge, je beobachtet wurde.

Bei näherer Untersuchung des möglichst sorgfältig abgetrennten, durch Waschung mit diversen Lösungsmitteln von anhängendem Oel befreiten Camphers wurden zunächst die von Schmidt bereits schärfer angegebenen physikalischen Eigenschaften, insbes. die Lösungsverhältnisse bestätigt und auch die von Schmidt nachgewiesene optische Eigenschaft der Linksdrehung des polarisirten Lichts constatirt, welche nach unsern Versuchen hinter dem linksdrehenden Vermögen des frischen Cubebenöls merklich zurücksteht, wenn beispielsweise alkalische Lösungen von gleichem Procentgehalte beider Substanzen verglichen werden. Der Schmelzpunkt des reinen Camphers wurde, mit Schmidt's Beobachtung nicht gänzlich übereinstimmend, bei 67° gefunden, der Siedepunkt dagegen

in Uebereinstimmung mit genanntem Autor bei 148° . Die früheren, oben erwähnten Angaben: 150° — 155° Siedepunkt dürften wohl auf kleine Mengen anhaftenden Oeles (Siedepunkt 220°) zurückzuführen sein, der Schmelzpunkt Winkler's dagegen (70°) einer andern Methode der Schmelzpunktsbestimmung entsprechen.

Wichtiger als die Wiederholung dieser physikalischen Versuche erschien bei dem vorliegenden, reinen Material die Entscheidung der Frage, ob das Cubebenstearopten nach der analytisch begründeten Ansicht von Schmidt als $C^{30}H^{52}O^2$, d. h. als Cubebenhydrat ($C^{30}H^{48} + 2H^2O$) oder aber nach früher geäußerten Anschauungen als $C^{30}H^{48}O^2$, d. h. als ein an den Laurineencampher ($C^{10}H^{16}O$) erinnerndes einfaches Oxydationsproduct des Cubebenöles aufzufassen sei. Zu diesem Zwecke wurden die aus dem Oele abgetrennten Stearoptenkrystalle nach gehöriger Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol der Elementaranalyse unterworfen und dabei mit 3 Proben folgende Resultate erhalten:

	I.	II.	III.
C	80,99	81,42	80,80
H	11,57	11,16	11,38
O	7,44	7,42	7,82.

Die theoret. Berechnung ergibt für

$C^{30}H^{48}O^2$	für $C^{30}H^{52}O^2$
C 81,82	C 81,08
H 10,91	H 11,71
O 7,27	O 7,21.

Es scheint nun evident, dass die oben gegebenen Zahlen mit denjenigen der letztern Formel ($C^{30}H^{52}O^2$) weit genauer übereinstimmen und wir stehen daher nicht an, darin eine Bekräftigung der von Schmidt adoptirten Zusammensetzung ($C^{30}H^{52}O^2 = C^{30}H^{48}, 2H^2O$) zu erblicken, wobei noch bemerkt werden möge, dass die nicht zu läugnenden, theilweise die Grenze der gew. Fehlerquellen überschreitenden Abweichungen der 3 analyt. Daten sowohl unter sich als gegenüber den theoret. Zahlen ohne Zweifel durch die Schwierigkeit

zu erklären sind, den Campher von dem sehr hartnäckig anhaftenden und in diesem speciellen Falle jedenfalls stark oxydirten Oele gänzlich zu befreien.

Wenn demnach der Cubebencampher als Hydrat des Kohlenwasserstoffes $C^{15}H^{24}$ oder $C^{80}H^{48}$ zu betrachten ist, so erweist sich das Verhalten des Cubebenöls bei Zutritt der wasserhaltigen Atmosphäre als einer der seltenen Fälle, in denen ein aus Kohlenwasserstoffen bestehendes äther. Oel nicht nur, wie Terpentinöl, Citronenöl etc., sich unter Bildung von Säuren und harzartigen Producten mit atm. Sauerstoff verbindet, sondern zugleich die Fähigkeit spontaner Hydratbildung zeigt, während sonst das Vermögen, mit Wasser zu krystallisirten Hydraten zusammenzutreten, so charakteristisch es für die äther. Oele des Typus $C^{10}H^{16}$ (Isomere und Polymere des Cymolhydrürs) sein mag, meist von der gleichzeitigen Anwendung chemischer Hilfsmittel (Schwefelsäure u. s. w.) abhängt. Dass das äther. Oel der Cubeben sich nicht nur in den lagernden Früchten selbst, sondern auch nach seiner Isolirung (durch Destillation aus frischen Cubeben) allmählig zu Stearopten hydratirt, dürfte namentlich aus der erwähnten Ausscheidung von circa 20 % Campher aus altem Oele hervorgehen, da wohl kaum anzunehmen ist, dass die besagte Oelprobe schon bei ihrer Destillation aus den Früchten diese bedeutende, trotz Aufbewahrung in der Kälte erst nach vielen Jahren auskrystallisirende Camphermenge enthalten habe.

Nachdem durch die angeführten Versuche, sowie durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure, die, wie schon Winkler fand, den Campher in ein hochgelbes Harz, jedenfalls eine unreine Nitroverbindung, verwandelt, der grösste Theil der Substanz aufgebraucht war, erschien es nicht ohne Interesse, durch Abkühlung von Cubebenöl noch weitere Mengen des Stearoptens zu beschaffen, um solches mit unserem spontan gebildeten Campher vergleichen und eventuell dessen Oxydations- oder Spaltungsproducte untersuchen zu können. Es wurde daher circa 1 Kilog. Cubebenöles aus einem zuverlässigen deutschen Drogenhause starker künst-

licher Abkühlung unterworfen. Es gelang uns jedoch trotz wochenlanger Kälteeinwirkung keineswegs, die erwartete Ausscheidung von Campher zu erzielen, wiewohl das fragl. Oel von dem Fabrikanten als aus mehrjährigen Cubeben dargestellt bezeichnet worden war und überdiess die Schmidt's Arbeit für campherführendes Oel charakteristische Probe (die Trübung blanken Kaliummetalls) zeigte. Es ist daher wohl anzunehmen, dass die zur Darstellung benutzten Cubeben sehr arm an Campher waren, so dass letzterer, in zu geringer Menge im Oele enthalten, selbst bei gehöriger Abkühlung dennoch gelöst blieb. Das gelb-grünliche Oel zeigte ein spec. Gew. von 0,925 und im Uebrigen die von Schmidt genauer präcisirten Eigenschaften; doch vermochten wir die von Schmidt bei frischem Oele nachgewiesene Trennung in zwei chemisch identische, physikalisch differirende Oele (0,915 sp. Gew.; S. P. 220° und 0,937 sp. Gew.; S. P. 250°) nicht durchzuführen, was aber desshalb keinerlei Widerspruch mit Schmidt's Angaben involvirt, weil jene Möglichkeit der Trennung wohl für das Oel frischer Cubeben, nicht aber für das campherhaltige aus alten Cubeben besteht, da hier eine molekulare Veränderung des einen Gemengtheiles des frischen Oeles vorliegt. Dagegen dürfte es von einigem Interesse sein, dass sich bei den vorgenommenen Fractionirungen des besagten deutschen Oeles die vollkommene Richtigkeit der schon früher und bes. von Soubeiran und Capitaine (Ann. Chem. u. Pharm. XXXIV, 323 u. f.) hervorgehobenen Thatsache ergab, dass das Cubebenöl nur mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destillirbar ist, dagegen an und für sich der Rectification unterworfen, innerhalb 220—255° mehrere anscheinend constante Siedepunkte aufweist, um später unter nochmaliger Temperatursteigerung, (—295 oder 300°) starker Farbveränderung und Rücklassung einer grünlich braunen viscösen Harzmasse weiter zu destilliren, wobei die spätern Destillate mehr und mehr dickliche, fadenziehende Consistenz und einen nicht mehr cubebenähnlichen, sondern acroleinartigen Geruch annehmen. Das von uns fractionirte Oel zeigte zwischen 230° und 290° schwankenden Siedepunkt, der bei

235° und 253° einige Zeit constant, sich bald auf 270° erhob, bei welcher Temperatur entschiedene Zersetzung stattfindet. Ebenso wie das äther. Oel wird auch das Stearopten rasch und wahrscheinlich vollständig zersetzt, wenn campherhaltiges Oel für sich destillirt und daher der Siedepunkt des Camphers bedeutend überschritten wird, während dasselbe bei der Oeldestillation aus Cubeben mit Leichtigkeit übergeht. Soubeiran und Capitaine hatten schon 1840 angegeben, dass sorgfältig von Wasser befreites Oel bei der Destillation die Eigenschaft zeigt, dass die ersten Portionen des Destillates mit tropfenförmig niedersinkendem Wasser gemengt sind; wir hatten Gelegenheit, dieses eigenthümliche Verhalten gleichfalls auf das Augenfälligste zu constatiren und glauben die Wasserausscheidung in dem wiederholt mit Chlorcalcium entwässerten, destillirenden Oele auf eine einfache Abspaltung des Wassers in dem Cubebenhydrate ($C^{30}H^{48} + 2H^2O$) zurückführen zu müssen. Dass übrigens das Cubebenöl überhaupt, durch Wärme, wohl auch durch Licht, sehr rasch physikalische Veränderung erleidet, erhellt aus dem weiteren Umstande, dass die optischen Eigenschaften (Linksrotation des pol. Lichtes) in demselben Maasse sich abschwächen, als die Temperatur bei der Destillation reinen Oeles steigt. Während das erwähnte Oel bei 200 M.M. Säulenlänge (im Wild'schen Polarisationsapparat) eine Ablenkung von $-75,9$ zeigte, ergaben bei der Rectification ohne Wasserzusatz die Fractionen von $180^\circ - 200^\circ - 60^\circ$, von $200^\circ - 230^\circ - 58^\circ$, von $230^\circ - 260^\circ - 34^\circ$, von $260^\circ - 275^\circ - 22^\circ$.) Das Cubebenöl, aus welchem der hier besprochene Campher auskrySTALLISIRT war, drehte 62° nach Links, hatte daher im Laufe der Zeit wohl gleichfalls Abschwächung erfahren.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die von frühern Beobachtern bestimmte rhombische Krystallform des Stearoptens nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte; die ursprünglichen Krystalle erlitten sowohl durch Anwendung

*) Sämmtliche optischen Versuche wurden mit den auf Normaltemperatur erkalteten Destillaten vorgenommen.

der Reinigungsmittel, welche zugleich Campher auflösen, als durch die selbst bei gew. Temperatur ziemlich rasche Verdampfung wesentliche Einbusse in der Schärfe der Kantenwinkel und der Form überhaupt, so dass von kompetenter Seite die Möglichkeit monoklinischer (anorthischer) Form hervorgehoben wurde.

Zürich, im Oktober 1874.

Darstellung der Harnsäure aus Guano.

Von E. Reichardt in Jena.

Ohne gerade etwas Neues bieten zu wollen, veranlassten mich wiederholte Anfragen, das in meinem Laboratorium seit lange gebräuchliche Verfahren hier zu besprechen.

Die im Handel gebotenen Guanosorten enthalten sehr verschiedene Mengen von Harnsäure, da dieselbe als erstes Product wohl in den Excrementen der Vögel enthalten war, aber durch weitere Zersetzung leicht in Ammoniak überführt worden und so entweder dies vorgefunden wird oder bei zufälligem Auslaugen auch das letztere nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Unter allen Umständen ist es daher nöthig, den Rohguano vorher wenigstens qualitativ auf die Anwesenheit und die etwaige Menge der Harnsäure zu prüfen. Hierzu genügt es, eine Probe desselben mit etwas Natronlauge im Uebermass zu kochen und das Filtrat mit Säure zu übersättigen. Nach einigem Stehen scheidet sich die Harnsäure vollständig aus und man kann sich darnach das Urtheil bilden. Die gleichzeitig mit niederfallenden färbenden Humussubstanzen sind flockig, die Harnsäure ist, wenigstens nach einigem Stehen, krystallinisch.

Der Guano enthält ausser der Harnsäure namentlich phosphorsauren Kalk und dieser ist bei der directen Behandlung mit Natronlauge lästig. Desshalb ist es vorzuziehen, den Rohguano zuerst mit verdünnter, roher Salzsäure zu behandeln. Man erwärmt bis zum Sieden und filtrirt, sollte