XCVII.

Ueber die in der *Roccella tinctoria* enthaltenen Substanzen.

Von

E. Schunck.

(*Mem. and Proceed. of the chem. Soc.*)

Die *Roccella tinctoria* erhält Interesse dadurch, dass sie die Flechtenart ist, von der die schönste Sorte Orseille gewonnen wird. Sie ist durch Heeren und Kane untersucht worden. Der Erstere entdeckte darin eine eigenthümliche Substanz, die er Erythrin nannte, und eine fette Säure, die Roccellsäure. Der Letztere zog aus der Pflanze das Erythrin, welches ähnliche Eigenschaften wie Heeren's Erythrin besass, und einen andern Stoff, den er seinerseits Erythrin nannte, der jedoch alle Eigenschaften von Heeren's Pseuderythrin besass, welches er für ein Product der Einwirkung des kochenden Alkohols auf dessen Erythrin hielt. Meine Resultate stimmen mit denen beider Chemiker nicht ganz überein.

Die Flechte, welche ich zur Untersuchung benutzte, stammte aus Angola und Madagascar und war von einem ausgezeichneten Botaniker, dem ich sie vorlegte, bestimmt als *Roccella tinctoria* var. *fuciformis*. Um die verschiedenen Stoffe abzuscheiden, unterwarf ich sie folgender Behandlung:

Die Pflanze wurde in Stücken geschnitten und in einem geräumigen Gefäss mit kochendem Wasser behandelt. Nachdem es einige Zeit damit gekocht hatte, wurde die gelbe Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht. Beim Erkalten schied sich eine weisse Substanz in Flocken und kleinen Krystallen ab. Sie wurde durch Filtration getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen hatte sie eine graue Farbe angenommen. Zur Reinigung braucht sie nur in kochendem Alkohol gelöst zu werden, welcher einen unbedeutenden schwarzen oder braunen Rückstand hinterliess. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung als

eine weisse krystallinische Masse aus. Die Verbindung gleicht Heeren's Erythrin und Kane's Erythrin. Ich nenne sie *Erythrin-Säure*.

Die Flüssigkeit, aus der dieselbe abgeschieden war, besass eine hellbraune Farbe, beim Eindampfen wurde sie dunkelbraun und schlammig und hinterliess zuletzt einen klebrigen braunen, bitter-süss schmeckenden Rückstand. Nach einiger Zeit wurde dieser fest und krystallinisch. Er wurde mit kaltem Wasser behandelt, welches eine hellbraune, bittere, krystallinische Masse zurückliess. Diese Verbindung ist ein Product der Einwirkung des kochenden Wassers auf die Erythrinsäure. Ich nenne sie Pikroerythrinsäure. Um sie zu reinigen, wäscht man sie mit wenigem kalten Wasser und löst sie auf in etwas kochendem Wasser, welches etwas Thierkohle enthält. Filtrirt man die Flüssigkeit und dampft sie ein, so bleibt eine gelbliche Masse zurück, die bald krystallinisch und weiss wird. Mit kaltem Wasser ausgezogen, bleibt das Pikroerythrin weiss und rein zurück.

Zu dem braunen, kalten, wässrigen Auszuge der dunkelbraunen Masse wurde eine Lösung von Bleizucker zugesetzt, die einen reichlichen graubraunen Niederschlag hervorbrachte. Nachdem dieser abfiltrirt und ausgewaschen war, wurde er durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zerlegt. Eine hellgelbe Flüssigkeit wurde erhalten, welche durch Eindampfen nach und nach braun wurde und eine dunkelbraune Substanz absetzte, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien. Eine braune, klebrige Masse blieb endlich zurück, welche sauer reagirte und einen stark sauren, zugleich bittern Geschmack besass. Sie zeigte, selbst nach langer Ruhe, keine Spur von Krystallisation; sie war löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wurde durch Lösungen von Leim, Kalk und Baryt niedergeschlagen, eben so durch essig-saures Kupferoxyd; durch Schwefelsäure und Kochsalz wurde die Lösung trübe und nach und nach gefällt. Die Verbindung ist daher wahrscheinlich eine Art Gerbsäure.

Durch die vom Bleiniederschlage abgeschiedene Flüssigkeit wurde ein Schwefelwasserstoffstrom geleitet, bis alles Blei ausgefällt war. Die filtrirte Flüssigkeit gab beim Zusatz von Alkohol einen flockigen Niederschlag, jedoch keinen mit Baryt- oder Kalkwasser oder mit Schwefelsäure. Beim Abdampfen hinter-

liess sie einen klaren braunen Sirup, der sich bald in eine krystallinische Masse von bittersüßem Geschmack umwandelte. Diese enthielt ausser dem Pikroerythrin, dem sie ihren bittersüßen Geschmack verdankte, eine gewisse Menge Orcin, welches auf folgende Weise entdeckt wurde:

Ein Theil wurde in kochendem Wasser aufgelöst und während des Siedens Magnesia hinzugesetzt; nach der Filtration wurde die Flüssigkeit zur Trockniss verdampft; es blieb eine braune Masse zurück, welche durch Stehen nicht krystallinisch wurde. Das Pikroerythrin hatte sich mit der Magnesia verbunden, und beim Behandeln der Masse mit kaltem Aether wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten, welche beim Verdampfen Krystalle von Orcin gab, durch seine bekannten Eigenschaften leicht zu erkennen. Die dunkelbraune, klebrige Mutterlauge von der Erythrin-säure hinterliess beim Verbrennen eine beträchtliche Menge von Asche, welche aus schwefelsaurem Natron, Kochsalz, Eisenoxyd und Magnesia, mit einer Spur von Kalk, bestand.

Nachdem die Flechte mit kochendem Wasser erschöpft war, hatte sie ihre graue Farbe verloren und war grün geworden; sie wurde getrocknet und mit kochendem Alkohol behandelt. Dieser nahm dabei eine smaragdgrüne Farbe an und wurde noch heiss durch ein Tuch gegossen. Beim Erkalten setzte er grüne Flocken ab, welche durch Filtration abgeschieden wurden. Die grüne Farbe derselben konnte nicht durch Waschen mit kaltem Alkohol entfernt werden. Beim Trocknen wurde die Masse dunkler und zusammenhängend, gepulvert wieder hellgrün. Diese Substanz ist eine Art Fett; sie kann nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden. Auf einem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einer braunen Flüssigkeit, stösst dabei einen starken Fettgeruch aus und verbrennt, ohne eine Spur von Asche zu hinterlassen. In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt sie und giebt ein öliges, braunes Sublimat, welches bald fest wird, ohne zu krystallisiren.

Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung bleibt die Verbindung als amorphe, grüne Masse zurück. Durch Wasser wird sie aus der alkoholischen Lösung gefällt, ebenso durch eine alkoholische Bleizuckerlösung. Sie ist unlöslich in kochender Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf.

Kochende Salpetersäure, selbst verdünnte, zerstört die grüne Farbe und färbt sie gelb. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, wird sie aufgelöst und zersetzt, unter Entwicklung von salpetriger Säure. Nach und nach sammeln sich auf der Flüssigkeit gelbe ölige Tropfen, welche beim Erkalten erstarren. Sie ist sehr wenig löslich in kochenden kaustischen Alkalien und unlöslich in Ammoniak.

Die dunkelgrüne Flüssigkeit, von welcher diese grünen Flocken abgeschieden waren, wurde zur Trockniss verdampft, wobei eine dunkelgrüne, klebrige Masse zurückblieb, untermischt mit gelben, krystallinischen Körnern. Dieser Rückstand wurde mit kochendem Wasser behandelt, welches das darin enthaltene Pikroerythrin entfernte; sodann mit kaltem Alkohol, der eine Menge von dem oben beschriebenen grünlich-weissen Fett hinterliess und eine dunkelgrüne Farbe dabei annahm. Die alkoholische Flüssigkeit besass eine saure Reaction, sie enthielt Roccellsäure und ein dunkelgrünes, leicht schmelzbares Fett. Um die Roccellsäure abzuscheiden, wurde eine alkoholische Bleizuckerlösung hinzugesetzt. Diese brachte einen grünlich-weissen flockigen Niederschlag hervor, der abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Dieser Niederschlag war roccellsaures Bleioxyd und wurde durch verdünnte Salpetersäure zerlegt, welche die Roccellsäure grün gefärbt abschied. Diese wurde mit Wasser ausgewaschen, um das Bleinitrat zu entfernen, und in heissem Alkohol, welcher mit Thierkohle vermischt war, aufgelöst. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzte sich beim Erkalten die Roccellsäure in weissen krystallinischen Nadeln ab.

Als man zu der alkoholischen Flüssigkeit, aus welcher die Roccellsäure durch Bleizucker niedergeschlagen war, Wasser hinzufügte, wurde sie milchig, und beim Kochen sammelten sich dunkelgrüne Oeltropfen auf dem Boden. Diese Substanz ist eine Fettart, leicht schmelzbar bei 100°. Ihre grüne Farbe verdankt sie zweifelsohne dem anhängenden Chlorophyll, welches jedoch nicht davon geschieden werden kann.

Der siedenden Salzsäure oder verdünnten Schwefelsäure theilt sie keine Farbe mit. Kochende Salpetersäure verwandelt die grüne Farbe in Gelb; kochender Alkohol löst sie dann gleich-

falls gelb auf. Sie ist löslich in Alkalien und wird durch Säuren daraus gefällt.

Die Flechte wurde nach der Erschöpfung mit Wasser und Alkohol mit verdünntem kaustischem Kali in der Siedehitze behandelt. Man erhielt eine dunkelbraune Flüssigkeit, zu welcher, nach dem Filtriren, Salzsäure hinzugesetzt wurde. Diese brachte einen dunkelbraunen flockigen Niederschlag hervor, der, abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, als ein hellbraunes Pulver erschien. Beim Erhitzen verbrennt es, ohne Asche zu hinterlassen. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, entwickelt es eine geringe Menge von Ammoniak. In Alkalien ist es löslich, unlöslich, in Alkohol.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher diese Verbindung niedergeschlagen war, schied beim Eindampfen eine dunkelbraune Substanz ab, eben so wie eine Gerbstoff- oder Extractivstofflösung.

Es ist zweifelhaft, ob diese braune Substanz, welche die Salzsäure fällte, in der Pflanze schon fertig gebildet enthalten ist, oder ob sie durch die gleichzeitige Einwirkung der Luft und der Alkalien auf eine andere Verbindung in der Flechte sich erzeugt.

Die *Rocella tinctoria* verbrennt leicht zu einer grau-weißen Asche; sie besteht aus schwefelsaurem Natron, Kochsalz, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia.

Erythrinsäure.

Diese ist die wichtigste Verbindung in der Pflanze, da sie die Farben erzeugt, welche aus der Flechte bereitet werden.

Es ist nicht möglich, viel aus der Pflanze zu erhalten, da sie durch Kochen mit Wasser oder Alkohol schnell verändert wird. Durch die oben angegebene Methode erhielt ich einmal aus einem Pfund nur 60 Gran davon. Wird die Säure ohne Anwendung von Alkalien dargestellt, so ist sie ganz weiss und geschmacklos. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. 1 Th. löst sich in 240 Th. kochendem Wasser, wovon ein grosser Theil sich in Flocken oder als krystallinisches Pulver ausscheidet. Ihre Löslichkeit in Aether unterscheidet sie von Heeren's Erythrin, die in Wasser von Kane's Erythrilin.

Die Lösungen röthen Lakmuspapier. Aus einer siedenden concentrirten alkalischen Lösung setzen sich beim Erkalten stern-

förmige Gruppen der Säure ab; Wasser fällt sie daraus als eine Gallerte.

Wird die alkoholische Lösung jedoch einige Zeit gekocht, so verwandelt sie sich in Erythrinäther, ähnlich wie die Lecanorinsäure; wurde Wasser hinzugefügt, so bildet sich kein Niederschlag, aber nach und nach krystallisirt der Aether in Nadeln aus der Lösung. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird die Erythrinsäure in Pikroerythrin umgewandelt.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verbrennt ohne Rückstand. In einer Glasröhre erhitzt, giebt sie ein öliges Sublimat, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Es besteht aus Orcin.

Die Säure ist leicht löslich in kaustischen und kohlensauen Alkalien, in Kalk- und Barytwasser; durch Säuren wird sie gallertartig ausgefällt, wenn die Lösungen nicht vorher gekocht sind, oder lange gestanden haben. Wird die Lösung in Barytwasser gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Barytab, und Säuren fallen nicht mehr Erythrinsäure. Wird der Barytüberschuss durch einen Strom von Kohlensäure entfernt und die filtrirte Lösung abgedampft, so erhält man prismatische Krystalle, die leicht als Orcin zu erkennen sind, durch ihren stark süssen Geschmack, ihre vollständige Flüchtigkeit, die Fällung mit Bleiessig, die Reduction des Goldchlorids, die rothe Färbung mit Ammoniak und die rothen Flocken, welche beim Kochen mit Salpetersäure entstehen.

Die Erythrinsäure verwandelt sich also wie das Lecanorin durch Alkalien in Orcin und Kohlensäure.

Eine Auflösung von Erythrinsäure in Ammoniak wird, der Luft ausgesetzt, bald dunkel- oder purpurroth. Sie ist, wie ich glaube, die einzige färbende Substanz aus der Pflanze. Eine alkoholische Lösung der Erythrinsäure wird nicht durch Silbernitrat gefällt, wohl aber eine ammoniakalische, als weisser Niederschlag, welcher beim Kochen schwarz wird, während ein Silber Spiegel sich auf dem Glase absetzt. Goldchlorür wird nicht einmal beim Kochen verändert. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine tief purpurrothe Farbe; bei Zusatz von Ammoniak wird diese gelb, ohne dass das Eisenoxyd gefällt wird, wenn die Flüssigkeit nicht gekocht wird. Durch eine alkoholische Bleizuckerlösung wird die Säure nicht gefällt, wohl aber sehr

reichlich durch eine alkoholische basisch-essigsäure Bleioxyd-lösung.

Die Analyse mit Kupferoxyd gab folgende Resultate:

1) 0,5400 Grm., bei 100° C. getrocknet, gaben 1,1640 Grm. Ü und 0,2530 Aq.

2) 0,3640 Grm. gaben 0,7835 Grm. Ü und 0,1820 Grm. Aq.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

	Berechnet.	1.	2.
34 C =	2550,0	59,47	58,78
19 H =	237,5	5,53	5,20
15 O =	1500,0	35,00	36,02
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	4287,5	100,00	100,00

Die Bleioxydverbindung wurde dargestellt durch Fällung einer alkoholischen Erythrinsäurelösung mit basisch-essigsäurem Bleioxyd, Filtration, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vacuum.

1) 0,6340 Grm. gaben 0,6435 Grm. Ü und 0,1215 Aq.

0,3465 „ „ 0,0075 Blei und 0,1970 Bleioxyd.

2) 0,3195 Grm. gaben 0,3160 Grm. Ü und 0,0630 Aq.

0,4345 „ „ 0,0945 Blei und 0,2520 Bleioxyd.

	Berechnet.	1.	2.
34 C =	2550,0	27,08	27,68
15 H =	187,5	1,99	2,12
11 O =	1100,0	11,69	11,04
4 PbO =	5578,0	59,24	59,16
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	9415,5	100,00	100,00

Die Zersetzung der Erythrinsäure durch die Alkalien geschieht also auf folgende Weise:

Erythrinäther.

Dieser Körper hat alle Eigenschaften von Heeren's Pseuderythrin und Kane's Erythrin, und da ich seine Zusammensetzung ganz ähnlich fand, wie Liebig die von Heeren's Pseuderythrin und Kane für sein Erythrin, so können diese kaum als verschiedene Stoffe betrachtet werden. Der Aether wird leicht erhalten durch Kochen der Erythrinsäure mit Alkohol. In der That bildet er sich so schnell und leicht auf diese Weise, dass es fast unmöglich ist, Erythrinsäure aus der Pflanze durch Kochen mit Alkohol zu erhalten, da auf diesem Wege fast nur Erythrinäther gewonnen wird.

In den äussern Eigenschaften und selbst in der procentischen Zusammensetzung stimmt der Erythrinäther nahe mit dem Lecanorinäther überein.

Anfangs ist der Erythrinäther geschmacklos, aber nach einiger Zeit bringt er eine brennende Empfindung auf der Zunge hervor. Er ist löslich in kochendem Wasser. Ist mehr Substanz in dem Wasser vertheilt, als dieses lösen kann, so schmilzt der Ueberschuss und bildet ölige Tropfen, welche zu Boden sinken. Beim Abkühlen wird die Flüssigkeit milchig, und ein grosser Theil des Aethers krystallisirt in Nadeln und Blättchen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Ueberlässt man die alkoholische Lösung der Selbstverdunstung, so erhält man ihn in prismatischen Krystallen. In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt der Aether, verflüchtigt sich fast vollständig, indem sich die Dämpfe zu einer Flüssigkeit condensiren, die bald krystallisirt. Er ist löslich in kautischen und kohlensauren Alkalien, Kalk- und Barytwasser. Die Lösung wird durch Säuren unverändert gefällt, wenn sie nicht vorher eine Zeit lang gekocht ist.

Sie reducirt Silbernitrat, durch Zusatz von Ammoniak und Sieden, das Goldchlorid ohne Zusatz eines Alkali. Sie giebt einen Niederschlag durch basisches, nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd.

Wurde der Aether mit kaustischer Kalilösung destillirt, so konnte aus der übergegangenen Flüssigkeit durch trockenes kohlensaures Kali eine dünne Schicht von Alkohol erhalten werden, zu erkennen durch Geschmack und blaue Farbe der Flamme. Die Flüssigkeit in der Retorte wurde durch Schwefelsäure neutralisirt

und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und gab Orcinkrystalle. Die Zersetzung durch die Alkalien ist daher dieselbe, wie die des Lecanorinäthers. Die Analyse gab folgende Resultate:

- 1) 0,5380 Grm. gaben 1,1965 $\ddot{C}$ und 0,2970 Aq.
 2) 0,4085 „ „ 0,9095 $\ddot{C}$ und 0,2260 Aq.

	Berechnet.	1.	2.
38 C=2850,0	61,45	60,65	60,72
23 H= 287,5	6,19	6,13	6,14
15 O=1500,0	32,36	33,22	33,14
4637,5	100,00	100,00	100,00.

Die rationelle Formel ist: $C_{14} H_{18} O_{14} + C_4 H_5 O$. Es ist also Erythrinsäure, in welcher 1 Aeq. Wasser durch ein Aeq. Aethyloxyd vertreten ist.

Pikroerythrin.

Diese Substanz entsteht aus der Erythrinsäure. Ihr muss der stark bittere Geschmack zugeschrieben werden, welchen der wässrige oder alkoholische Auszug aus der Flechte besitzt. In seinen Eigenschaften stimmt es weder mit dem Erythrinbitter von Heeren, noch mit dem Amarythrin von Kane überein. Es nähert sich am meisten dem Telerythrin des Letzteren, nach der Beschreibung, die dieser von der Substanz gegeben hat. Es ist ein Product der Einwirkung des Wassers auf Erythrinsäure. Wenn diese mit kochendem Wasser eine kurze Zeit lang behandelt wird, so löst sie sich auf, wird bitter und setzt nach dem Erkalten keine Erythrinsäure mehr ab. Beim Verdampfen bleibt eine braune, klebrige Masse von bittersüßem Geschmack zurück. Diese wird nach einiger Zeit krystallinisch. Kaltes Wasser lässt daraus das Pikroerythrin weiss und rein zurück.

Ich habe oben angegeben, wie es als Nebenproduct bei der Darstellung der Erythrinsäure gewonnen wird. Behandelt man die Pflanze mit kochendem Wasser, so erhält man viel mehr davon als von der Erythrinsäure. Zieht man die Flechte mit kochendem Alkohol aus, so ist eine ansehnliche Menge davon in dem Extract. Das Pikroerythrin hat folgende Eigenschaften: Es hat einen starken, nicht unangenehm bitteren Geschmack, ist löslich

in Alkohol, Wasser und Aether. Diese Löslichkeit unterscheidet es von Kane's Amarythrin und Telerythrin, die in Aether unlöslich sind. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Aus dieser heissen Lösung setzt es sich nicht beim Erkalten ab. Beim Abdampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösung bleibt es als weisse krystallinische Masse zurück, niemals als ausgebildete Krystalle. Diese Lösungen röthen Lakmuspapier schwach. Es verändert sich nicht weiter, wenn es mit kochendem Wasser behandelt wird, noch bildet es einen Aether, wenn es mit Alkohol gekocht wird; es darf daher kaum oder gar nicht als Säure betrachtet werden. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, zersetzt sich und verbrennt mit heller Flamme, ohne Asche zurückzulassen. In einer Glasröhre erhitzt, giebt es ein Sublimat von Orcin. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es zerlegt, unter Entwicklung von salpetriger Säure.

Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von schwelliger Säure. In der Kälte löst es sich in kaustischen Alkalien, Kalk- und Barytwasser. Diese Lösung setzt beim Kochen kohlen sauren Baryt ab, die Lösung enthält nur Orcin. Die alkalischen Lösungen werden, der Luft ausgesetzt, bald roth.

Bleizuckerlösung schlägt die wässrige Lösung nicht nieder, wohl aber Bleiessig. Mit Eisenchlorid giebt es eine tief purpurrothe Färbung, die durch Ammoniak zerstört wird, da das Eisenoxyd sich dabei vollständig ausscheidet. Silbernitrat wird durch Kochen damit nicht verändert, bei Zusatz von Ammoniak entsteht ein Niederschlag, welcher durch Kochen reducirt wird; das Glas bedeckt sich mit einem Silberspiegel. Goldchlorid wird allmählig durch Kochen damit zersetzt, indem sich das Gold in metallischen Schuppen absetzt. Bei Zusatz von kaustischem Kali geschieht die Reduction augenblicklich, indem das Gold als schwarzes Pulver sich absetzt. Es giebt mit Leim keinen Niederschlag.

- 1) 0,5090 Grm. gaben 0,9830 $\ddot{C}$ und 0,2850 Aq.
- 2) 0,4690 „ „ 0,8970 $\ddot{C}$ und 0,2510 Aq.

	Berechnet.	1.	2.
34 C = 2550	52,57	52,86	52,16
24 H = 300	6,18	6,22	5,94
20 O = 2000	41,25	40,92	41,90
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	4850 100,00	100,00	100,00.

Die Verbindung mit dem Bleioxyd wird dargestellt durch Fällung mit dem basischen essigsauren Bleioxyd; sie gab folgende Resultate bei der Analyse:

0,2575 Grm. gaben 0,1465 $\ddot{U}$ und 0,0430 Aq.

0,3185 „ „ 0,0220 Blei und 0,1960 Bleioxyd.

34 C =	2550	15,93	15,51
24 H =	300	1,87	1,85
20 O =	2000	12,51	13,70
8 PbO =	11156	69,69	68,94
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	16006	100,00	100,00.

Die Erythrinsäure nimmt also bei der Umwandlung in Pikroerythrin 5 Aeq. Wasser auf.

Roccellsäure.

Diese Säure wurde von Heeren entdeckt. Wenn die Flechte mit Ammoniak in der Kälte ausgezogen wird, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche Erythrinsäure und Roccellsäure, in Ammoniak gelöst, enthält. Durch Zusatz von Chlorcalcium zur Flüssigkeit wird roccellsäure Kalkerde abgeschieden. Durch Zusatz von Salzsäure werden aus der ammoniakalischen Flüssigkeit beide Säuren gefällt; durch Behandlung des Niederschlags mit kochendem Wasser wird die Erythrinsäure gelöst, die Roccellsäure zurückgelassen. Bei dieser Methode wird die Säure nicht so rein erhalten als durch Ausziehen mit Alkohol, da das Ammoniak zu gleicher Zeit eine braune Substanz aus der Pflanze zieht, welche schwer von der Säure zu trennen ist. Ich ziehe daher die Methode vor, welche ich oben angegeben habe.

Die Roccellsäure ist eine Art von fetter Säure. Zu der Beschreibung, welche Heeren von derselben giebt, habe ich nur wenig hinzuzufügen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erkalten einer concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinen Nadeln, welche nach dem Trocknen

eine glänzende, weisse, krystallinische Masse bilden. Bei der Selbstverdunstung der alkoholischen Lösung erhält man sie in breiteren und ausgebildeteren Krystallen. Die Lösungen röthen Lakmuspapier stark. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wird sie weiter erhitzt, so zersetzt sie sich, stösst einen brenzlichen Fettgeruch aus und verbrennt mit heller Flamme ohne Rückstand. In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt sie, giebt ein öliges Sublimat und hinterlässt wenig oder keinen Rückstand; das Sublimat wird bald in eine krystallinische Masse verwandelt; noch einmal sublimirt, bleibt es flüssig. Die Roccellsäure ist unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Wird sie mit kaustischem Kali übergossen, so schwillt sie zu einer gelatinösen Masse auf, die unlöslich in kaustischer Lauge ist, aber löslich in Wasser. Beim Kochen schäumt die Lösung wie Seife; starke Säuren schlagen die Roccellsäure flockig wieder nieder. Beim Verdampfen hinterlässt die Lösung eine krystallinische, seifenartige Masse. Ammoniak verhält sich ganz ähnlich. Sie ist löslich in kohlen sauren Alkalien, indem Kohlensäure beim Kochen ausgetrieben wird. Sie ist unlöslich in Kalk- und Barytwasser. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum flockige Niederschläge, aus dem Kalk- und Baryt-Roccellat bestehend. Eine Lösung der Säure in Alkohol wird durch eine alkoholische Bleizuckerlösung gefällt, nicht durch Silbernitrat. Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit diesem einen weissen, gallertartigen Niederschlag, der durch Kochen der Flüssigkeit braun wird, sich aber nicht ganz reducirt. Goldchlorid wird durch die alkoholische Lösung der Säure beim Kochen nicht reducirt.

Bei der Analyse mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,4210 Grm. gaben 1,0200 Ü und 0,4025 Aq.
- 2) 0,2815 „ „ 0,6795 Ü und 0,2720 Aq.

	Berechnet.	1.	2.
24 C = 1800,0	66,97	66,07	65,83
23 H = 287,5	10,69	10,62	10,73
6 O = 600,0	22,34	23,31	23,44
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	2687,5	100,00	100,00.

Das Bleioxydsalz wurde dargestellt durch Auflösen der Säure in wenig Ammoniak und Fällen mit Bleiacetat.

- 1) 0,4475 gaben 0,5530 Ü und 0,2070 Aq.
0,3405 „ 0,0705 Blei und 0,990 Bleioxyd.
- 2) 0,4360 gaben 0,5490 Ü und 0,2025 Aq.
0,2860 „ 0,0730 Blei und 0,0675 Bleioxyd.

	Berechnet.	1.	2.
24 C = 1800	33,55	33,70	34,34
22 H = 275	5,12	5,13	5,16
5 O = 500	9,34	9,81	9,42
2 PbO = 2789	51,99	51,36	51,08
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	5364	100,00	100,00

XCVIII.

Untersuchung über den Caffee.

Von

Payen.

(*Comptes rendus* XXII, 724. XXIII, 8. 244.)

Payssé, Chenevix, Cadet de Vaux und Cadet de Gassicourt haben die Zusammensetzung des Caffees untersucht, ohne einen der unmittelbaren Bestandtheile desselben zu isoliren; Runge entdeckte und Robiquet studirte das Caffein, eine stickstoffhaltige Substanz, welche in der Hitze in weissen, glänzenden Nadeln sublimirt. Das Caffein und das Thein, später als jenes entdeckt *), sind identisch; nach den Analysen von Pfaff und Liebig enthält es 28,8 p. C. N **). Robiquet gab im Caffee noch zwei fette Substanzen an, deren eine, von bitterm Geschmack, ihm den Harzen anzugehören schien, und einen zuckrigen Stoff von balsamischem Geruch.

*) Und Guaranin.

M.

**) Vergl. d. Journ. Bd. XXXVII, S. 143.