ARCHIV DER PHARMACIE.

24. Band, 17. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem Pharmaceutischen Institute der
Universität Strassburg.

Ueber den Milchsaff einiger Euphorbiaceen.

Von G. Henke aus Schrimm.

Cap. I. Historisches.

Das Euphorbium, der eingetrocknete Milchsaff von Euphorbia resinifera Berg ist schon seit Anfang unseres Jahrhunderts verschiedenen Untersuchungen unterworfen worden.

Unsere bisherigen Kenntnisse über diesen Milchsaff leiden jedoch so sehr an Widersprüchen, dass sie nicht geeignet sind, ein klares Bild über die Zusammensetzung dieses medicinisch noch häufig angewendeten Produktes zu geben.

Den chemisch interessantesten Körper, das Euphorbon, hatten schon 1864 Dragendorff und Alberti (1, p. 215; 3, p. 103) bei der Untersuchung von Warzen, welche sich aus hundertjähriger Euphorbium-Tinctur abgeschieden hatten, unter der Hand. Ihr Produkt, welchem sie übrigens keinen weiteren Namen beigelegt, war, wie wir später noch näher sehen werden, nicht ganz reines Euphorbon.

Vier Jahre später wurde dieses Präparat von Flückiger (4, p. 82; 5, p. 809), welcher es ebenfalls noch nicht ganz rein erhalten hatte, dargestellt und ihm zuerst der Name „Euphorbon“ beigelegt. Die von dem reinen Euphorbon abweichenden Reactionen und Eigenschaften sollen weiter unten näher besprochen werden.

1872 stellte auch Buchheim (6, p. 1; 7, p. 559; 8, p. 146; 9, p. 801) das Euphorbon in nicht ganz reinem Zustande und ohne seine Eigenschaften eingehender zu besprechen, dar.

Die letzte Bearbeitung des Euphorbons endlich haben wir von Hesse (10, p. 193) aus dem Jahre 1878. Auch diesem Chemiker

war, wie wir sehen werden, die absolute Reindarstellung dieses Körpers nicht gelungen.

Von den übrigen, das officinelle Euphorbium zusammensetzenden Stoffen nehmen unsere Aufmerksamkeit die Harze wie Gummiarten, das Kautschuk und die Aepfelsäure-Salze ebenfalls in Anspruch.

Braconnot (17, p. 48) fand im Jahre 1808 37 Procent Harz, während 1840 Johnston (12, p. 364) und 1834 H. Rose (13, p. 52; 14, p. 369) die Harze ebenfalls näher untersuchten. Ihre Resultate müssen jedoch als werthlos angesehen werden, da alle drei nicht die reinen Produkte, sondern Gemenge von Euphorbon mit Harz der Untersuchung unterzogen hatten.

Aus diesem Grunde wird auch die Erklärung der Rose'schen Formeln, welche Heldt (15, p. 60; 16, p. 114) im Jahre 1847 aufgestellt hatte, hinfällig.

Flückiger (4, p. 82; 5, p. 809) war der erste, welcher das Harz vom Euphorbon und den übrigen Stoffen getrennt hatte, ebenso Buchheim (6, p. 1; 7, p. 559; 8, p. 146; 9, p. 801). — Auf eine Vergleichung ihrer Präparate mit den meinigen soll später näher eingegangen werden.

Im Jahre 1800 fand zuerst Laudet (11, p. 333; 17, p. 45) im Euphorbium 23,3 Procent Gummi, welche Behauptung 1809 von Braconnot bestritten, von Pelletier (18, p. 502) aber, welcher ebenfalls, wenn auch nur 2 Procent Gummi gefunden hatte, bestätigt wurde.

Flückiger (4, p. 82; 5, p. 809) konnte nur eine Gummiart, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxal- und Schleimsäure lieferte und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, sehr leicht alkalische Kupfertartratlösung reducirte, darstellen. Die Gegenwart einer zweiten konnte er nicht constatiren.

Die äpfelsauren Salze hatte Braconnot (17, p. 48) im käuflichen Euphorbium zuerst im Jahre 1808 nachgewiesen, ihre Eigenschaften aber nicht näher geprüft; erst Flückiger (4, p. 86) bespricht diese Säure ausführlich und giebt ihre Reactionen sowie Zersetzungsprodukte genau an.

Mit dem bis hierher Aufgeführten sind die wichtigsten Daten mitgetheilt, die uns bis jetzt über die Bestandtheile des officinellen Euphorbiums bekannt waren.

Flückiger (4, p. 101) untersuchte im Jahre 1868 den frischen Milchsaff einer aus dem Sudan stammenden Euphorbie, welcher in

der ägyptischen Abtheilung der Ausstellung zu Paris gezeigt wurde, auf Euphorbon, und erhielt einen in langen Prismen krystallisirenden Stoff, welcher sich durch einige Reactionen von dem durch Flückiger dargestellten Euphorbon unterschied, und, wie wir später sehen werden, ein reineres Produkt gewesen sein muss.

Der frische Milchsaff von *Euphorbia Cyparissias* wurde ohne nähere Angabe der Bereitungsweise von John (21, p. 14) untersucht und darin 13,8 Procent scharfes Harz, 2 Procent Kautschuk und 2,75 Procent Gummi gefunden.

Weiss und Wiesner hatten ebenfalls im Jahre 1861 den frischen Milchsaff dieser Wolfsmilchart untersucht und neben 15,72 Procent Harz, 2,73 Procent Kautschuk noch 3,64 Procent eines Gemenges von zwei Gummiarten gefunden, von denen die eine Stärk egummi, die andere ein dem Arabin ähnliches Gummi sein soll. Ueber die Resultate kann man sich a priori kein Urtheil bilden, weil sie ihre Untersuchungsmethode nicht angaben.

Dessaigues (22, p. 25) wies 1854 die Aepfelsäure in *Euphorbia Cyparissias* ebenfalls nach.

Der Untersuchung Petzolt's über die in Nordamerika einheimische *Euphorbia Ipecacuanha* L., ebenso der Arbeit Zollickofer's (24, p. 125) über die in Florida und Canada vorkommende *Euphorbia maculata* L. ist für vorliegenden Zweck nichts zu entnehmen.

1862 hatten Weiss und Wiesner (25, p. 125) auch den frischen Milchsaff von *Euphorbia platyphylla* L. untersucht und, ohne die Methode der Darstellung dieser Körper anzugeben, 8,12 Procent Harz, 2,15 Procent Gummi und 0,73 Procent Kautschuk gefunden.

Auch Oehlenschläger (26, p. 237; 27, p. 286) fand in *Euphorbia helioscopia* L. Gummi wie Aepfelsäure und zwei Harze, doch ohne dieselben genauer zu analysiren, noch eingehender zu besprechen.

Cap. II. Milchsaff von *Euphorbia resinifera* Berg.

A. Das Euphorbon.

1) Darstellung und Eigenschaften.

Da man sich aus der vorhin angeführten Literatur noch kein Urtheil über die Eigenschaften des reinen Euphorbons bilden kann, so wurde versucht, diesen interessantesten Bestandtheil des officinellen Euphorbiums rein darzustellen und genauer zu studiren.

Vier Kilo fein gepulvertes Euphorbium, welches von dem Hause Gehe & Comp. in Dresden bezogen war, wurden in der Kälte mit Petroleumbenzin, dessen Siedepunkt zwischen 60 und 70° lag, einige Male durchgeschüttelt, die Flüssigkeit darauf abgegossen und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis eine Probe des verdunsteten Petroleumbenzins keinen Rückstand mehr hinterliess. Der Milchsaff wird nur zum Theil gelöst. Die von dem Rückstande abgegossenen Lösungen werden vereinigt, filtrirt und der freien Verdunstung überlassen. Nach Verflüchtigung des Lösungsmittels hatten sich am Rande der Schale schöne, durchsichtige Krystallnadeln von Euphorbon angesetzt, während der übrige Theil der Substanz aus gelb gefärbten, krystallinischen Warzen bestand. Wurden die Krystalle von den warzigen Massen getrennt und letztere wiederholt mit kaltem Petroleumbenzin behandelt, so konnte das Euphorbon allerdings rein erhalten werden. Da jedoch bei diesem Verfahren stets Verluste an Substanz eintraten, so musste ein anderes Reinigungsverfahren angewendet werden.

Zuerst wurde von den gelben Warzen das daran hängende Benzin durch längeres Digeriren auf dem Wasserbade entfernt und dann alles in Aether gelöst. Der ätherischen Lösung wurde so lange verdünnter Weingeist hinzugesetzt, bis eine geringe Trübung eintrat, hierauf filtrirt und bei Seite gesetzt. Es schied sich nach kurzer Zeit eine gelbe und harzartige Masse in geringer Menge ab, welche mit dem in Benzin unlöslichen Rückstande des Euphorbiums vereinigt wurde.

Die abgeschiedene Lösung hinterliess nach dem Verdunsten einen schneeweissen, butterartigen Rückstand, welcher über concentrirter Schwefelsäure getrocknet und kalt in Petroleumbenzin gelöst, nach der Verflüchtigung des letzteren vollständig aus glänzenden Krystallnadeln bestand. Diese wurden jetzt, da noch einige, besonders am oberen Rande der Schale, etwas gelb erschienen, nochmals in heissem Benzin gelöst und zum Krystallisiren in den Keller gesetzt. Nachdem sich das Lösungsmittel verflüchtigt hatte, konnte man in der Krystallisationsschale zwei Theile unterscheiden:

- 1) am Rande und an den Wandungen des Gefässes $\frac{1}{2}$ — 1 cm lange Nadel-Gruppen;
- 2) am Boden der Schale eine schneeweisse, glasige und undurchsichtige Masse.

Von beiden Proben wurden nun wiederholt die Schmelzpunkte bestimmt und zwischen 67 bis 68° C. liegend befunden.

Obgleich dieses Resultat wohl berechnigte, beide Körper für identisch zu halten, so wurde die glasige Masse doch noch einmal der Krystallisation unterworfen.

Abermals wurden am Rande und an den Wandungen des Gefässes Krystallnadeln erhalten, während sich auf dem Boden wiederum dieselbe Masse abgeschieden hatte. Bei dritter Krystallisation wurde endlich auch der letzte Rest der Masse in Krystallen erhalten.

Die gesammte Substanz wurde in der Kälte in einem grossen Ueberschusse von Benzin gelöst und langsam verdunsten gelassen. Nach einigen Tagen war die Schale voll der schönsten Krystallnadeln. Der Grund des Ausscheidens der glasigen Masse lag demnach in der zu starken Concentration der Lösung und der zu schnellen Verdampfung des Petroleumbenzins.

Eine abermalige Bestimmung des Schmelzpunktes, sowohl der Krystalle aus Benzin, wie auch einer aus Aether umkrystallisirten Probe derselben, ergab das frühere Resultat, nämlich Schmelzpunkt 67 bis 68° C. Eine Lösung dieses Euphorbons in viel überschüssigem Petroleumbenzin, welche im Keller unter einer geräumigen Glasglocke langsam verdunstete, ergab einzelne klare und durchsichtige Krystallnadeln bis zu 4 cm Länge. Die ganze Ausbeute an reinem Euphorbon betrug von 4 Kilo angewandter Substanz 462 g.

Die Elementar-Analyse ergab:

I. $0,3101$ mit Kupferoxyd verbrannt lieferten $0,3411$ Wasser und $0,9350$ Kohlensäure.

II. $0,2540$ gaben $0,2794$ Wasser und $0,7658$ Kohlensäure, was der Formel $C^{20}H^{36}O$ entspricht.

Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
C^{20}	240	82,192	82,230	82,204
H^{36}	36	12,329	12,232	12,220
O	16	5,479	5,538	5,576.

Die Lösungen des Euphorbons lenken die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab. Es war hierbei:

Aeusserer Temperatur	$= + 18^{\circ}$,
Drehungswinkel	$= + 4^{\circ} 51$,
Länge des Rohres	$= 1$ Decimeter,
Lösung in Chloroform	$= 20$ Procent,
Spec. Gew. der Lösung bei 18° C.	$= 1,42$,

also

$$\frac{100 \cdot \alpha}{\text{l. p. d}} = \frac{451}{1 \cdot 20 \cdot 1,42},$$

demnach:

$$(\alpha) D = + 15^{\circ},88.$$

Das specif. Gewicht der Lösung wurde mittelst des Piknometers bestimmt.

Das Euphorbon schmilzt zwischen 67 bis 68° C., bildet weisse, glänzende, luftbeständige Krystalle ohne Geschmack und ist in seinen Lösungen neutral. Es löst sich sehr leicht in Petroleumäther, Siedepunkt 30 bis 100°, Chloroform, Aether, Alkohol, Benzol, Aceton und 90 Vol.-proc. Weingeist, weniger leicht in verdünntem.

Von verdünnten Säuren, kohlensaurem Natron, Ammoniak, Kalisowie Natronlauge, alkoholischer Chlorzinklösung wird es nicht verändert.

Von heissem Wasser sind 10000 Theile zur vollständigen Lösung erforderlich.

Essigsäure-Anhydrid löst es in der Kälte nicht, unter Anwendung von Wärme aber bildet es eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser ein gelber Körper abgeschieden wird.

Löst man Euphorbon in einer Auflösung von Chromsäure in Eisessig und erwärmt, so tritt unter sehr heftiger Kohlensäure-Entwicklung vollständige Oxydation des Euphorbons ein.

Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht färbt das Euphorbon in der Kälte gelb, löst es aber beim Kochen und unter Anwendung eines grossen Ueberschusses an Säure zu einer gelben Flüssigkeit, aus der Wasser einen stickstoffhaltigen Körper abscheidet.

Von rauchender Salpetersäure wird es sofort unter heftiger Einwirkung zu einer rothen Flüssigkeit gelöst, aus der mit Wasser ebenfalls ein stickstoffhaltiger, hellgelber Niederschlag abgeschieden wird.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Euphorbon in der Kälte ziegelroth und löst es beim gelinden Erwärmen mit rother Farbe; durch Zusatz von Wasser wird alsdann ein grauer, schmieriger Körper abgeschieden.

Concentrirte Salzsäure ist ohne Einwirkung auf das Euphorbon; ebenso trocknes Salzsäuregas, wenn man es auch ununterbrochen in eine alkoholische Auflösung leitet.

Brom wirkt sehr heftig auf das Euphorbon ein und bildet damit eine dunkelrothe Flüssigkeit.

Durch schmelzendes Kali erleidet das Euphorbon zunächst keine tiefer gehenden Veränderungen.

Erhitzt man Euphorbon vorsichtig, so sublimirt es; wird das nicht krystallinische Sublimat in Benzin gelöst, so krystallisirt es wieder und schmilzt zwischen 67 bis 68° C.

Der trocknen Destillation unterworfen, giebt das Euphorbon eine hellgelbe dicke Flüssigkeit, welche alsbald harzartig erstarrt.

Wird das Euphorbon in concentrirter Schwefelsäure gelöst, so tritt auf Zusatz von etwas Salpetersäure oder Salpeter keine violette, sondern eine schmutzigbraune Färbung ein.

Verhalten des Euphorbons gegen Essigsäureanhydrid.

Wurde ein Theil Euphorbon mit 20 Theilen Essigsäureanhydrid sechs Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre bei 150 bis 200° C. erhitzt und die Lösung dann mit viel Wasser versetzt, so schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, der nach längerem Auswaschen die Eigenschaften des unveränderten Euphorbons zeigte.

Verhalten zu Brom.

Ein Theil des Euphorbons wurde in Chloroform gelöst und so lange mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis sich die Farbe des Gemisches bei 100° nicht mehr änderte. Die so erhaltene gelbrothe, helle und klare Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne verdunstet und hinterliess eine gelbe harzige Masse, in welcher auch nach sorgfältigem Auswaschen Brom nachgewiesen werden konnte.

In Petroleumbenzin löste sich diese Masse nicht vollständig. Das in Benzin Unlösliche ging theilweise mit Alkohol, der Rest mit Aether in Lösung.

Es liegt hier also ein Gemisch verschiedener Körper vor, welche nicht krystallinisch erhalten werden konnten, sondern alle harzartige und gelbliche Produkte lieferten. Von einer näheren Untersuchung wurde deshalb abgesehen.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Uebergiesst man Euphorbon mit rauchender Salpetersäure, so geht die ganze Substanz unter heftigem Aufschäumen und starker Entwicklung von rothen Dämpfen in Lösung.

Versetzt man diese klare hellrothe Lösung mit Wasser, so entsteht ein starker Niederschlag. Derselbe stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes, leichtes Pulver dar.

Auf ein glühendes Platinblech gebracht, verpufft eine Probe desselben unter starker Feuererscheinung. — Es lässt sich Stickstoff in demselben nachweisen. Behandelt man diesen stickstoffhaltigen Körper in der Kälte oder Wärme mit Petroleumbenzin, so geht nichts davon in Lösung, ebenso verhält er sich gegen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Chloroform, Methylalkohol, Essigäther, absoluter Alkohol, Mischungen von Alkohol und Aether, von Alkohol, Aether und Chloroform lösen diesen Körper sehr leicht, hinterlassen aber alle nach dem Verdunsten nur gelbe, spröde, nicht krystallinische Rückstände.

In Benzol ist der Körper nur theilweise löslich. Weder der Rückstand noch die Lösung lieferte ein krystallinisches Produkt.

Ebenso verhält sich dieser Körper zu Aether.

Von einer wässerigen Natroncarbonatlösung wird das Nitroprodukt schon in der Kälte unter Hinterlassung eines geringen, aus Chloroform und Alkohol nicht krystallisirenden Rückstandes mit schön rother Farbe, beim Erwärmen aber, unter Entwicklung eines angenehmen Geruches nach Nitrobenzol zu einer rothen Flüssigkeit gelöst. Lässt man dieselbe erkalten und fügt tropfenweise Salzsäure hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher ausgewaschen und getrocknet sich vollständig in Aether, aber nur zum Theil in Chloroform löst.

Alle Krystallisationsversuche ergaben ein negatives Resultat.

Auch in dem so behandelten Produkt konnte noch Stickstoff nachgewiesen werden.

Durch längeres Behandeln mit concentrirter kochender Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht wird aus Euphorbon eine ähnliche amorphe Substanz erhalten, welche auch die Eigenschaften des oben beschriebenen Körpers zeigt.

Verhalten zu Chromsäure.

30 g Euphorbon wurden mit einem Gemisch aus 120 g Kaliumbichromat, 165 g concentrirter Schwefelsäure und 330 g Wasser in einem Kolben übergossen und das Gemenge einen Tag lang, unter Anwendung eines Rückflusskühlers, im Kochen erhalten. Es trat Reduction der Chromsäure ein. Die grüne Flüssigkeit wurde von dem körnigen Oxydationsprodukte abfiltrirt und mit Aether einige Male ausgeschüttelt. Verdunstet hinterliess der Aether keinen Rückstand.

Von der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit wurden ungefähr drei Viertel abdestillirt, das farblose, saure Filtrat mit Kalk-

wasser versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand mit Wasser ausgezogen gab eine starke Reaction auf Essigsäure.

Das nach dem Abdestilliren zurückgebliebene letzte Viertel der grünen Flüssigkeit wurde auf dem Dampfbade zur Trockne verdunstet und mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen. Verdunstet hinterliess der Alkohol nichts.

Das körnige Oxydationsprodukt des Euphorbons wurde ausgewaschen und in der Wärme in Natronlauge gelöst. Die rothbraune Flüssigkeit giebt, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt, einen gelben flockigen Niederschlag, welcher nach vollständigem Auswaschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Wärme eine gelbe trübe Lösung bildete. Mit etwas Bolus versetzt, liess sich die Lösung klar filtriren und gab auf Zusatz von Salzsäure einen flockigen, hellgelben Niederschlag, welcher nach dem Austrocknen über Schwefelsäure ein gelbes, bitter schmeckendes Pulver darstellt und in seinen Lösungen Lackmuspapier nicht verändert.

Dieses Oxydationsprodukt löst sich sehr leicht und mit gelber Farbe in Aether, Chloroform, absolutem Alkohol, Weingeist, Benzol und gewöhnlicher Essigsäure. Ebenso leicht, wenn auch etwas trübe, in Ammoniak und den Alkalien.

Sämmtliche Lösungen hinterlassen beim Eindampfen nur amorphe Rückstände.

Mit weingeistiger Lösung von essigsaurem Calcium, -Blei und -Kupfer, bildet die alkoholische Auflösung dieses Körpers unkrystallinische Niederschläge.

Verhalten gegen Phosphorsäureanhydrid.

Je 5 g Euphorbon wurden mit 15 g Phosphorsäureanhydrid in einem Fractionskolben ganz allmählich erhitzt. Das Gemisch schmolz sehr bald zu einem schwarzbraunen Liquidum. Bei stärkerem Erhitzen ging eine nach Petroleum riechende, braune schmierige Flüssigkeit über.

Diese wurde zur vollständigen Entwässerung mit trockenem Chlorcalcium geschüttelt und zur Entfernung der mit überdestillirten geringen Mengen von Phosphor anfangs so lange mit Kupfer und nachher mit metallischem Natrium destillirt, bis beide Metalle von der Flüssigkeit nicht mehr verändert wurden.

Die so erhaltenen und von Wasser und Phosphor befreiten Kohlenwasserstoffe gingen zwischen 80 und 350° über und wurden jetzt durch wiederholt fractionirte Destillation von einander getrennt.

180 g Euphorbon gaben gegen 60 g rohe und 30 g von Wasser und Phosphor befreite Kohlenwasserstoffe.

Die zwischen 80 bis 135° übergegangenen Destillate wurden weder von rauchender Salpeter- noch rauchender Schwefelsäure gelöst; dieselben mussten also der Fettreihe angehören.

Die Destillate von 135 bis 350° waren gelb gefärbt und wurden dagegen zum Theil sowohl von rauchender Salpeter- wie Schwefelsäure gelöst, was dafür spricht, dass wir es hier mit einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Fett- und der aromatischen Reihe zu thun haben.

Um erstere von einander zu trennen, wurde das gesammte von 135 bis 350° übergegangene Destillat mit rauchender Schwefelsäure tüchtig geschüttelt und der Ruhe überlassen. Nachdem sich die fetten Kohlenwasserstoffe auf der Säurelösung als klare Schicht gesammelt hatten, wurden sie mit den übrigen von 80 bis 135° übergegangenen Antheilen vereinigt und wiederholt mit Natrium der fractionirten Destillation unterworfen. Das ganze Destillat liess sich nun leicht in zwei Hauptfractionen, von denen die erste zwischen 95 bis 100° und die zweite zwischen 122 bis 126° siedete, trennen.

I. Destillat zwischen 95 bis 100°. Durch wiederholtes Fractioniren dieses Destillates erhielt ich gegen 5 g eines Kohlenwasserstoffs, der constant zwischen 97 bis 98° siedete und dessen specif. Gewicht bei 22° = 0,6758 und bei 16° = 0,7121 betrug.

I. 0,2394 mit Kupferoxyd verbrannt ergaben 0,736 Kohlensäure und 0,3474 Wasser.

II. 0,2038 gaben 0,6265 Kohlensäure und 0,2962 Wasser, wofür als einfachster Ausdruck die Formel C^7H^{16} gesetzt werden kann, denn es ist:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$C^7 = 84 - 84$	83,834	83,837
$H^{16} = 16 - 16$	16,123	16,148.

Die Dampfdichte wurde nach der Methode von Hofmann bestimmt und bei 160° = 3,62 gefunden; dies entspricht der Formel C^7H^{16} annähernd.

Wegen des geringen Materials konnten keine Derivate dieses Kohlenwasserstoffs dargestellt werden, doch beweisen wohl der Siede-

punkt sowie das specifische Gewicht, dass wir es hier mit dem normalen Heptan

zu thun haben.

II. Destillat zwischen 122 und 126°. Durch wiederholte Destillation dieses Kohlenwasserstoffs gingen 3,5 g eines constant bei 124° siedenden Destillates über.

Das spec. Gew. desselben betrug bei 170° = 0,7032 und bei 21° = 0,6998.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1156 lieferten 0,3566 Kohlensäure und 0,1650 Wasser.

II. 0,1132 gaben 0,3491 Kohlensäure und 0,1618 Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Octylwasserstoffs C^8H^{18} , denn es ergibt sich:

	Berechnet:	I.	II.
C^8	= 96 — 84,207	84,083	84,107
H^{18}	= 18 — 15,793	15,830	15,883.

Die Dampfdichte wurde bei 130° = 3,89 gefunden und entspricht annähernd der Formel C^8H^{18} , welche 3,94 verlangt. Auch hier konnten wegen des unzulänglichen Materials keine den Kohlenwasserstoff näher charakterisirenden Derivate dargestellt werden, doch sprechen auch hier sowohl der Siedepunkt wie das specifische Gewicht für das normale Octan

Die Quantitäten der übrigen Antheile, welche bei der Destillation der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe erhalten wurden, waren auch so unbedeutend, dass eine genaue Charakterisirung derselben zur Unmöglichkeit wurde.

Die Auflösung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in rauchender Schwefelsäure wurde mit viel Wasser gemischt und das Gemenge bis zu drei Viertel seines Volumens abdestillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen eine beträchtliche Menge an Kohlenwasserstoffen über; diese wurden aus der wässrigen Mischung durch öfteres Ausschüteln mit Aether geschieden, der letztere abgedunstet und die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe wiederholt über metallischem Natrium der fractionirten Destillation unterworfen.

Der Haupttheil des Produktes ging zwischen 130 und 140° über; bei weiterem Fractioniren siedete die Hauptmasse constant zwischen 136 und 137° und lieferte 11 g Ausbeute.

I. 0,1952 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,6460 Kohlensäure und 0,1809 Wasser.

II. 0,205 ergaben 0,6787 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

Hieraus resultirt die Formel C^8H^{10} , denn es ist:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C^8 — 96 —	90,57	90,266	90,300
H^{10} — 10 —	9,43.	10,297	10,244.

Die Dampfdichte bei 160^0 ausgeführt, ergab 3,88, während die Formel $C^8H^{10} = 3,67$ verlangt.

Da dieser Kohlenwasserstoff nur Xylol sein konnte, so versuchte ich einige charakteristische Derivate daraus darzustellen, um sicher zu sein, welches der Xylole ich hier vor mir hatte.

Nach Angabe Fittig's (2, p. 309) schüttelte ich einen Theil des Kohlenwasserstoffs mit einem Gemisch von 2 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen rauchender Salpetersäure und erhielt darauf auf Wasser-Zusatz eine feste Nitro-Verbindung, die in siedendem Alkohol sehr schwer löslich war, daraus in glänzenden Nadeln krystallisirte und bei 137^0 schmolz. Im Lichte wurden diese Krystalle, welche nur Trinitroparaxylol $C^8H^7(NO^2)^3$ sein konnten, sehr bald gelb gefärbt.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,262 Substanz = 0,382 Kohlensäure und 0,0719 Wasser.

II. 0,245 Substanz = 0,356 Kohlensäure und 0,0694 Wasser.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C^8 —	39,77	39,63	96 — 39,83
H^7 —	3,05	3,14	7 — 2,90
N^3 —	—	—	42 — 17,43
O^6 —	—	—	96 — 39,84.

Eine andere Probe dieses Xylols (28, p. 135) wurde von einem Gemisch von 2 Theilen saurem chromsaurem Kalium und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche mit der gleichen Menge Wasser verdünnt war, sehr schnell in eine weisse Säure verwandelt, welche sich in der Flüssigkeit körnig abschied. Dieselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, in einer Auflösung von kohlensaurem Natrium gelöst und mit Salzsäure abgeschieden.

Diese Säure besass die Eigenschaften der Terephtalsäure $C^6H^4(COOH)^2$, sublimirte ohne zu schmelzen und lieferte nach dem Verbrennen:

I. 0,1865 Substanz = 0,3937 Kohlensäure und 0,0652 Wasser.

II. 0,220 = 0,4645 Kohlensäure und 0,0783 Wasser.

Berechnet:

Gefunden:

	I.	II.
C ⁸ = 96 — 57,83	58,112	57,582
H ⁶ = 6 — 3,62	3,851	3,955
O ⁴ = 64 — 38,55	38,037	38,463.

Die übrigen Nebenfractionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche bis 350° übergingen, konnten ihrer geringen Quantität halber nicht näher untersucht werden.

2) Euphorbonpräparate der früheren Autoren.

Nachdem die Eigenschaften des reinen Euphorbons festgestellt sind, fragt es sich, was die älteren Autoren in ihren Präparaten vor sich gehabt haben.

Vergleicht man die Eigenschaften des reinen Euphorbons mit den von Dragendorff und Alberti (1, p. 215; 3, p. 103) aus hundertjähriger Euphorbium-Tinctur untersuchten Warzen, so findet man, dass dieselben aus Euphorbon, verunreinigt mit dem in Aether unlöslichen Harze, welches unter B. in Cap. II. besprochen werden soll, bestanden haben müssen. Die saure Reaction der in Alkohol gelösten Substanz, der höhere Schmelzpunkt, sowie die Thatsache, dass die Lösung der Massen in Benzin sowie Chloroform keine Krystalle lieferte, sind nur den Beimengungen dieses Harzes zuzuschreiben.

Die übrigen Eigenschaften ihres Präparats stimmen mit denen des Euphorbons sonst ziemlich überein.

Das von Flückiger (4, p. 98) zuerst mit Euporbon bezeichnete Produkt war, wie ich mich aus eigener Anschauung überzeugen konnte, ebenfalls mit Harz, und zwar den beiden (Cap. II. B unter 1) im Euphorbium vorkommenden verunreinigt.

Das mir von Flückiger gütigst überlassene Präparat bildete ein feines gelblich-weisses Pulver, schmolz zwischen 106 bis 116° C. und besass alle vom Autor (4, p. 91 etc.) angeführten Eigenschaften.

Mit Petroleumbenzin behandelt, löste es sich nicht vollkommen auf, sondern hinterliess einen fast die Hälfte der angewandten Substanz betragenden Rückstand. Nach dem Reinigen und öfteren Umkrystallisiren wurde ein dem reinen Euphorbon in allen seinen Eigenschaften gleiches Präparat erhalten.

0,4005 lieferten 0,4448 Wasser und 1,2063 Kohlensäure.

	Verlangt:	Gefunden:
C ²⁰ = 240	— 82,192	82,14
H ³⁶ = 36	— 12,329	12,34
O = 16	— 5,479.	5,52.

Der in Petroleumbenzin unlösliche Theil des Flückiger'schen Euphorbons ging mit Aether nur theilweise, der Rest mit Alkohol in Lösung und bestand aus beiden unter B. Cap. II. beschriebenen Harzen. Der brennende Geschmack, die Schwefelsäure-Reaction (4, p. 93), besonders der hohe Schmelzpunkt sind Eigenschaften der beigemengten Harze, nicht des Euphorbons. Auch kann die Oxydation durch Salpetersäure zu Oxal- und eine unkrystallinische Säure nur diesen Beimengungen zugeschrieben werden, denn reines Euphorbon liefert beim Behandeln mit Salpetersäure keine Oxalsäure.

Das in langen Prismen krystallisirende, aus einer Sudanischen Wolfsmilchart (4, p. 101) hergestellte Präparat scheint reines Euphorbon gewesen zu sein, denn Flückiger erhielt die Schwefelsäure-Reaction damit nicht.

Das Buchheim'sche Euphorbon (7, p. 559; 8, p. 146; 9, p. 801) muss, trotzdem er es zur Entfernung der beigemengten Stoffe mit Kalilauge gekocht hat, doch mit etwas Kautschuk, der unter B. in Cap. II. beschrieben ist und den Kalilauge gleichfalls nicht angreift, verunreinigt gewesen sein.

Obgleich Buchheim nichts weiter über sein Euphorbon mittheilt, so dürfte obige Behauptung ihre Bestätigung darin finden, dass er nur selten aus der Lösung in Benzin Krystalle erhalten konnte.

Eine reine Euphorbon-Lösung in Benzin giebt bei dem Verdunsten sehr leicht Krystalle.

Das abweichende Resultat der Drehung sowie der hohe Schmelzpunkt des Hesse'schen Präparats (10, p. 193) endlich beweisen zur Genüge, dass auch dieses Euphorbon mit dem in Aether unlöslichen Harze (B. Cap. II.) verunreinigt gewesen sein muss.

Näher charakterisirende Reactionen fehlen der Arbeit Hesse's.

B. Die Harze und das Kautschuk.

1) Darstellung und Eigenschaften.

Der nach dem Erschöpfen mit Petroleumbenzin hintergebliebene Rückstand von 4 Kilo Euphorbium (Cap. II. p. 732) wurde im

Dampfbade zur Entfernung des etwa noch daran hängenden Lösungsmittels längere Zeit digerirt und dann mit heissem absolutem Alkohol mehrmals ausgezogen. Es löste sich ein grosser Theil zu einer goldgelben Flüssigkeit unter Hinterlassung eines grauen Rückstandes.

Die klare Flüssigkeit wurde filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rest zuerst im Dampfbade und dann über Schwefelsäure getrocknet; es hinterblieben 555 g eines braunen, sehr spröden Harzes, welches sich leicht in ein helles Pulver verwandeln liess. Behandelt man dieses Harz wiederholt mit heissem Aether, so geht es zum grössten Theil in Lösung, während höchstens ein Drittel der Substanz zurückbleibt, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass man es mit einem Gemisch von zwei Harzen zu thun hat.

a. In Aether lösliches Harz.

Die neutrale Lösung dieses Harzes, welches auch von Alkohol leicht gelöst wird, schmeckt anfangs schwach, nachher aber scharf brennend, im Schlunde stark kratzend und erzeugt gepulvert heftiges Niesen und Augenentzündung.

Krystallinisch konnte es nicht erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 42 bis 43° C.

Die alkoholische Lösung dieses Harzes giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelrothe, klare Lösung, während verdünnte Schwefelsäure nur eine schwache Trübung bewirkt.

Eisenchlorid bringt einen gelben Niederschlag hervor; Salpetersäure, Ammoniak und Salzsäure einen weissen, wie Wasser.

Kocht man etwas Harz mit Natronlauge, so bleibt es unverändert und das Filtrat reduzirt Fehling'sche Kupferlösung nicht; ebenso tritt keine Reduction ein, wenn man das Harz zuvor eine Stunde lang mit verdünnter Salzsäure kocht, den Rückstand trennt, das Filtrat mit Natronlauge neutralisirt und mit Fehling'scher Lösung versetzt. Wird zu einer Auflösung des Harzes im Weingeist alkoholische Natronlauge hinzugefügt, so löst sich nach vollständigem Verdampfen der Flüssigkeit die zurückgebliebene Masse zu drei Viertheilen in Wasser. Aus dieser Lösung wird das Harz durch Säure unverändert wieder ausgefällt und betrug die Ausbeute 360 g.

Der nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge von Wasser nicht gelöste Theil des Harzes bildet eine weiche braune, elastische

Masse, welche in warmen Wasser geknetet, dem Kautschuk sehr ähnlich ist.

Trocknet man diese Masse aber erst bei 100° und dann längere Zeit über concentrirter Schwefelsäure, so bildet sie eine spröde, Colophonium ähnliche Substanz, deren Schmelzpunkt bei 33° C. liegt.

Ihre Ausbeute betrug 15 g; der Körper ist in Aether, Chloroform und absolutem Alkohol leicht löslich.

Auf einem Platinblech erhitzt, entwickelt derselbe den intensiven und eigenthümlichen Geruch nach Kautschuk.

Die alkoholische Lösung giebt weder mit Gerbsäure, noch weingeistiger Bleizuckerlösung einen Niederschlag. Löst man die Substanz, welche nicht krystallinisch erhalten werden konnte, in Chloroform und leitet einige Stunden lang trocknes Salzsäuregas ein, so wird die anfangs gelbe Lösung zuletzt schwarz gefärbt. Nach dem Verdunsten löst sich der trockne, schwarze Rückstand in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht auf, giebt aber ebenfalls keine krystallinischen Produkte.

b. In Aether unlösliches Harz.

Dieses wird von absolutem Alkohol wie von verdünntem Weingeist sehr leicht gelöst, reagirt sauer und schmilzt zwischen 119 bis 120° C.

Kocht man etwas Harz mit Natronlauge und filtrirt die Lösung ab, so reducirt dieselbe alkalisches Kupfertartrat nicht; kocht man aber eine Probe längere Zeit mit stark verdünnter Salzsäure, neutralisirt nach Entfernung des Rückstandes mit Natronlauge und fügt dann Fehling'sche Lösung hinzu, so tritt sofort Reduction ein.

Von Eisessig wird der hinterbliebene Rückstand zu einer rothen Flüssigkeit gelöst, welche aber nur ein amorphes Pulver hinterlässt.

Kocht man das trockne und zerriebene Harz mehrere Stunden lang mit starker wässriger Kalilauge, so wird es vollständig gelöst und auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder abgeschieden.

Der Geschmack dieses Harzes ist nur sehr wenig bitter, nicht kratzend, aber etwas zusammenziehend. Beim Verbrennen auf dem Platinblech stösst es scharfe Dämpfe aus und hinterlässt nur sehr wenig Asche.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid und Tannin nicht verändert, während alkoholische Bleizuckerlösung wie verdünnte Säuren und Ammoniak nur eine Trübung hervorbringen.

Das mit Kaliumhydroxyd geschmolzene Harz entwickelt kein Ammoniak. Behandelt man eine weingeistige Lösung mit starker Schwefelsäure, so wird das Gemisch dunkelroth gefärbt.

Die Ausbeute an diesem ebenfalls amorphen Harze betrug gegen 180 g. — Elementaranalysen wurden unterlassen, da die Substanzen nur amorph auftraten.

2) Harze und Kautschuk der früheren Autoren.

Wie Cap. I. schon gesagt, sind die Arbeiten Johnstons (12, p. 364) und H. Roses (13, p. 52; 14, p. 369) für vorliegenden Zweck werthlos und der Arbeit Hesses (10, p. 193) nichts weiter zu entnehmen, da er die Harze nicht näher beschrieben, sondern nur kurz erwähnt hat.

Das Harz Flückigers (4, p. 94) musste unter allen Umständen von etwas Euphorbon verunreinigt gewesen sein, denn dieses wird von kaltem Weingeist ebenfalls in nicht unbedeutender Menge gelöst.

Die neutrale Reaction giebt der Annahme Raum, dass Flückiger es hier hauptsächlich mit dem in Aether löslichen Harze zu thun gehabt hat und dass der hohe Schmelzpunkt von einer geringen Beimengung des in Aether unlöslichen Harzes bedingt war.

Das von Buchheim (7, p. 559; 8, p. 146; 9, p. 801) hergestellte und in Aether leicht lösliche Harz ist dem hier erhaltenen ziemlich ähnlich, doch scheint es auch nicht die nöthige Reinheit besessen zu haben, denn Buchheim giebt an, dass es in Petroleumäther etwas löslich sei, was wohl einer Spur noch beigemengten Euphorbons zuzuschreiben ist. Ebenso befremdet es, dass das mit Kali in Lösung gebrachte und mit Säure wieder ausgefällte Harz Buchheims jetzt in Aether zum grössten Theil unlöslich sein sollte. Meine Versuche ergaben, dass das mit Säuren ausgefällte Produkt nach längerem Trocknen über Schwefelsäure eben so leicht als das ursprüngliche in Lösung geht. — Buchheim nennt dies jetzt in Aether nicht mehr lösliche Präparat, welches die Eigenschaften einer Säure haben sollte, Euphorbinsäureanhydrid. Mir war es trotz wiederholter Versuche nicht gelungen, weder die Euphorbinsäure, noch ihr Bleisalz (7, p. 559 etc.) darzustellen.

In anderen Euphorbia-Arten wurden, wie schon im historischen Theile erwähnt, ebenfalls Harze gefunden.

Das von Weiss und Wiesner (20, p. 41) von *Euphorbia Cyparissias* L. dargestellte Harz scheint nach den nur spärlich angeführten Reactionen unserem in Aether löslichen Harze ähnlich zu sein.

Auch das in *Euphorbia platyphylla* L. von Weiss und Wiesner (25, p. 125) gefundene Harz war in Aether löslich, während Oehlenschlaeger (27, p. 286) aus *Euphorbia helioscopia* L. ein in Aether lösliches und ein unlösliches Harz dargestellt hat; ebenso Petzolt (23, p. 255) aus *Euphorbia Ipecacuanha* L., doch ohne nähere Untersuchung.

Des Kautschuks in den Euphorbien erwähnen sowohl Hesse, Weiss und Wiesner, John wie Zollickoffer, doch ohne Angabe seiner Eigenschaften wie der Bereitungsweise. Flückiger war es 1868 nicht gelungen, das Kautschuk aus dem *Euphorbium* abzuscheiden, wohl aber giebt er in der neuesten Auflage seiner Pharmacognosie (46, p. 178) die Darstellungsweise ausdrücklich an.

C. Aepfelsäure, Gummi und andere Stoffe.

Der nach dem Erschöpfen mit Petroleumbenzin und Alkohol hinterbliebene Rückstand (Cap. II. B. 1) wurde mit saurem Wasser nochmals ausgekocht, vom Unlöslichen getrennt und die dunkelbraune Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand ein weisser Niederschlag, der schnell zu Boden fiel und aus schwefelsaurem Kalk bestehend gefunden wurde. Ausserdem liess sich in der Flüssigkeit schwefelsaures Natron nachweisen. Die von diesem Niederschlage getrennte Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die verschiedenen Auszüge vereinigt und auf dem Wasserbade verdunstet; es hinterblieb eine stark saure, syrupähnliche Flüssigkeit, welche längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet eine körnige, gelbe Substanz darstellte. Dieselbe war in Wasser leicht löslich und wurde durch wiederholtes Behandeln mit Kohle gereinigt. Sie bildete jetzt eine weisse, körnige Masse, die sich auch leicht in Weingeist löste und deren Ausbeute ca. 20 g betrug.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei 100° C.

Ihre Lösung mit Ammoniak gesättigt, gab auf Zusatz von Chlorcalcium keinen Niederschlag; ein solcher trat aber in Form von Flocken auf, wenn man Alkohol hinzufügte.

Eisenchlorid gab in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung ebenfalls keinen Niederschlag.

In der wässrigen Lösung kann mit Gypswasser keine Spur von Oxalsäure nachgewiesen werden.

Erhitzt man den Körper, so entstand ein weisses Sublimat ohne Bildung von Kohle und eines Geruches nach Caramel; das Präparat war also von Wein- wie Citronensäure frei.

Aus diesen Reactionen geht mit Bestimmtheit hervor, dass die fragliche Masse aus reiner Aepfelsäure besteht, welche theils an Calcium, theils an Natrium gebunden war. Das Kalksalz gab folgendes Resultat:

$0,552 \text{ C}^4\text{H}^4\text{O}^5\text{Ca} = 0,4164 \text{ CaSO}^4$, berechnet: 13,16, gefunden: 13,01 Proc. Ca.

In der nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether zurückgebliebenen Flüssigkeit wurde die überschüssige Säure mit Barytwasser neutralisirt, das entstandene schwefelsaure Baryum abfiltrirt und die Lösung mit absolutem Alkohol so lange versetzt, als noch ein gelber, grossflockiger Niederschlag entstand. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Er betrug ungefähr 108 g und bildete eine graue, körnige, leicht pulverisirbare, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Masse.

Im Platintiegel verbrannt, hinterlässt diese Substanz eine geringe Menge Asche, welche Chlor, Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Natron, Kali und Eisen enthält. Kocht man die wässrige Lösung dieser Masse längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, neutralisirt mit Natronlauge und versetzt mit einer alkalischen Kupfertartratlösung, so tritt sehr bald Reduction der letzteren ein; die nicht mit Salzsäure behandelte Lösung wirkt weder in der Kälte, noch beim Kochen reduzierend.

Das allgemeine Verhalten dieser Substanz lässt annehmen, dass sie ein dem Dextrin sehr ähnlicher Körper ist, welcher leicht durch Kochen mit verdünnter Säure in Zucker übergeführt werden kann.

Ein derartiger Körper kann sehr wohl aus der Stärke des Euphorbiums durch das Kochen mit dem angesäuerten Wasser entstanden und braucht kein in dem Euphorbium natürlich vorkommendes Produkt zu sein.

Nach dem Abfiltriren des durch Alkohol hervorgerufenen Niederschlages war eine dunkelbraune Flüssigkeit zurückgeblieben. Diese wird zur Trockne verdunstet und hinterlässt einen blätterigen, glänzenden Rückstand, dessen Gewicht 164 g beträgt.

Im Platintiegel verbrannt, hinterlässt er nur wenig Asche, welche Chlor, Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisen enthält.

Alkalisches Kupfertartrat wird weder durch die reine Lösung, noch durch die mit verdünnter Salzsäure gekochte reduziert.

Verschiedene Reactionen sprechen dafür, dass hier ebenfalls eine Gummiart vorliegt. Es war jedoch nicht möglich, dieselbe in reiner Form zu erhalten und sicher zu charakterisiren.

Nach dem Erschöpfen des Euphorbiums mit Petroleumbenzin, Alkohol und angesäuertem Wasser war ein Rückstand hinterblieben. Dieser wurde mit heissem Ammoniak wiederholt ausgezogen, verdunstet und über Schwefelsäure vollständig ausgetrocknet.

Es liessen sich keine charakteristischen Bestandtheile in diesem Auszuge nachweisen.

Er betrug 26 g und enthielt Schwefelwasserstoff, Chlor, Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisen und organische Substanzen.

Der nach dem Ausziehen mit Ammoniak hinterbliebene Rückstand betrug nach dem Trocknen gegen 2 Kilo und bestand nur aus Pflanzenfasern und Sand, wie man leicht mit dem Mikroskope constataren konnte. Auch die anorganischen Stoffe, die in den verschiedenen Produkten nachgewiesen worden sind, werden wohl theilweise ihren Ursprung in den Verunreinigungen des officinellen Euphorbiums haben.

Einen Vergleich mit den von den älteren Autoren im Euphorbium gefundenen Gummiarten mit den eben erwähnten gummi- und dextrinartigen Stoffen unterlasse ich, da diese Körper den älteren Autoren ebensowenig wie mir im reinen Zustande vorgelegen haben.

Aepfelsaure Salze hatte zuerst Braconnot (17, p. 48) im Euphorbium nachgewiesen, doch ohne nähere Beschreibung. Erst Flückiger (4, p. 86) hat dieselben genau untersucht. Des-saignes (22, p. 25), Oehlschläeger (27, p. 286; 26, p. 237), Weiss und Wiesner (20, p. 41; 25, p. 125) bestätigen nur kurz die Gegenwart dieser Säure.

Von dem Vorhandensein anderer Bestandtheile im Euphorbium, wie sie von den aufgeführten Autoren (23, p. 255; 25, p. 125; 20, p. 41; 24, p. 125; 22, p. 25) angegeben, als da sind: Wachs, fettes und ätherisches Oel, Wein- und Citronensäure, vermochte ich mich nicht zu überzeugen.

D. Zusammenfassung der Resultate.

Der (pag. 748) erwähnte, fast 50 Proc. betragende Rückstand kann nur beim Einsammeln beigemengte Verunreinigungen sein und muss daher in Abzug kommen.

Die Berechnung aus den oben angegebenen Daten ergibt dann, dass in 100 Theilen des reinen Euphorbiums enthalten sind:

Euphorbon	= 34,60 %
In Aether lösliches Harz	= 26,95 -
In Aether unlösliches Harz	= 14,25 -
Kautschuk	= 1,10 -
Äpfelsäure	= 1,50 -
Mit Alkohol fällbares Gummi und Salze	= 8,10 -
Mit Alkohol nicht fällbares Gummi und Salze	= 12,30 -
In Ammoniak lösliche Salze und organische Substanzen	= 1,20 -

Cap. III. Milchsäfte anderer Euphorbia-Arten.

Gleichzeitig mit der Untersuchung des Milchsaffes von *Euphorbia resinifera* Berg beschäftigte ich mich mit dem in Europa bisher noch fast unbekannten Milchsaff von *Euphorbia Cattimandoo* W. Elliot.

Da es mir gelang, aus demselben das Euphorbon ebenfalls zu erhalten, hielt ich es für interessant, auch die Milchsäfte anderer *Euphorbia*-Arten darauf zu untersuchen und gebe nun im Nachstehenden die Beobachtungen, welche ich in dieser Richtung angestellt habe.

a. Euphorbia Cattimandoo W. Elliot.

Im Jahre 1880 erhielt Herr Professor Flückiger in Strassburg bei Aufhebung des India-Museums in London unter anderen indischen Produkten auch den eingetrockneten Milchsaff von *Euphorbia Cattimandoo* W. Elliot (29, t. 1993), welchen er mir gütigst zur näheren Untersuchung überliess.

Ueber die Einsammlung dieses Milchsaffes sagt Elliot (29, t. 1993), dass die sehr saftreichen Bäume im Februar von den Hindus angeschnitten, der ausfliessende Milchsaff gesammelt, gekocht, in Stangen geformt und so in den Handel gebracht würde.

R. Wight (30, 1855; 29, t. 1993), welcher die äusserlichen Eigenschaften dieses Milchsaffes etwas näher beschreibt, sagt auch, dass die Produkte dieses Saftes sowohl in der Industrie, wie in

China und Indien als äusserliches Mittel gegen Rheumatismus vielfach gebraucht würde.

Der getrocknete Milchsaft dieser Euphorbie bildete schmutzig-graue, seilartig gewundene Stücke, ungefähr von der Länge eines halben Fingers und fast 2 Centimeter Dicke.

Er liess sich ziemlich leicht zu einem grau-weissen Pulver zerstoßen, welches beim Kauen eine stark brennende und lange anhaltende Schärfe entwickelte.

Kochte man dieses Pulver längere Zeit mit Wasser, so ging ein geringer Theil in Lösung, welche sauer reagirte und wenig bitter schmeckte. Der Rückstand war sehr weich, elastisch und gut knetbar.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt der Milchsaft erst zu einer braunen Flüssigkeit und verbreitet sehr stark riechende Dämpfe, welche die Augen zu Thränen reizen und im Schlunde sehr stark kratzen.

Erhitzt man weiter, so verbrennt die Flüssigkeit mit hell leuchtender Flamme und hinterlässt eine rein weisse Asche, welche Chlor, Schwefelsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisen enthält.

Um die einzelnen Bestandtheile des Cattimandoo-Saftes von einander zu trennen, verfuhr ich auf die bereits oben (Cap. II. A bis C) angegebene Weise.

Von 300 g angewandter Substanz wurden 92 g reines Euphorbon erhalten.

I. Mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0,2362 Substanz = 0,7132 Kohlensäure und 0,258 Wasser.

II. 0,3016 gaben = 0,9108 Kohlensäure und 0,3318 Wasser.

Berechnet:

Gefunden:

	I.	II.
C ²⁰ = 240 — 82,192	82,392	82,360
H ³⁶ = 36 — 12,329	12,140	12,218
O = 16 — 5,479	5,468	5,422.

Die Ablenkung des polarisirten Lichtes wurde ebenfalls bestimmt:

Temperatur = + 18°, Drehungswinkel = + 4°,51, Länge des Rohrs = 1 Decimeter, Specifisches Gewicht der Lösung bei 15° C. = 1,4193, Lösung in Chloroform = 20 Procent,

$$\text{also } \frac{100 \cdot \alpha}{1. p. d} = \frac{458}{1.20. 1,4193}$$

demnach $(\alpha)D = + 16^{\circ},13.$

Der geringe Unterschied in der Drehung des Euphorbons aus *Euphorbia resinifera* und diesem Euphorbon findet seine Erklärung darin, dass im letzteren Falle das specifische Gewicht der Chloroform-Lösung bei etwas niedrigerer Temperatur bestimmt wurde.

Alle übrigen mit diesem Euphorbon angestellten Reactionen ergaben das genau gleiche Resultat wie bei *Euphorbia resinifera* bereits beschrieben.

Auf dieselbe Weise wie beim officinellen Euphorbium wurden 72 g des in Aether löslichen, 36 g des unlöslichen Harzes und 4 g Kautschuk erhalten, ebenso 3 g Aepfelsäure, 20 g mit Alkohol fällbares und 32 g nicht fällbares Gummi.

Diese Produkte hatten dieselben Eigenschaften wie die analogen von *Euphorbia resinifera*.

Der Rest gab an Ammoniak 4 g ab und hinterliess einen Rückstand von 37 g.

Die procentische Zusammensetzung dieses Milchsaffes stimmt daher fast mit dem officinellen Euphorbium überein.

In 100 Theilen dieses reinen Euphorbiums sind enthalten:

Euphorbon	= 35,00 %
In Aether lösliches Harz	= 27,40 -
In Aether unlösliches Harz	= 13,70 -
Kautschuk	= 1,50 -
Aepfelsäure	= 1,15 -
Mit Alkohol fällbares Gummi und Salze	= 7,60 -
Mit Alkohol nicht fällbares Gummi und Salze	= 12,15 -
In Ammoniak lösliche Salze und organische Substanzen	= 1,50 -

Im Museum der französischen Kolonien zu Paris hatte Lépine aus Pondichéry (4, p. 101) einige trockene Milchsäfte theils in Ostindien einheimischer, theils daselbst cultivirter Euphorbiaceen ausgestellt.

Herr Professor Flückiger in Strassburg, welcher im Jahre 1869 bei einem Besuche dieses Museums die unter b, c und d beschriebenen drei Proben zum Geschenk erhalten, hatte mir dieselben ebenfalls zur Untersuchung überlassen.

b. *Euphorbia Tirucalli* L.

Dieselbe (31, p. 470; 32, p. 44) ist in Ost-Africa, hauptsächlich in Zanzibar einheimisch, wird aber in Indien, den Molukken

und Philippinen sehr häufig angebaut und ihr Milchsaff mit Terpentinöl gemischt als Firniss angewendet. Sehr bestimmt bemerkt Bouton (19, p. 121), dass der getrocknete Saft dieser Pflanze eine bedeutende Schärfe besässe und in den Augen sehr heftige Entzündungen hervorbrächte.

Dieser getrocknete Milchsaff bildete braune, etwas grössere Stücke als das officinelle Euphorbium und war sehr spröde.

Mit den unter Cap. II, A. 1 angeführten Lösungsmitteln erhielt ich das Euphorbon in schönen glänzenden Nadeln, welche die Eigenschaften des früher beschriebenen Euphorbons besaßen.

Der Gehalt an Kautschuk war hier ein grösserer und betrug gegen 4 Procent.

Die übrigen, den im Euphorbium des Handels ganz analogen Stoffe wurden nicht quantitativ bestimmt.

c. *Euphorbia tetragona* Haworth.

Ihre Heimath ist das Capland (33, p. 275), doch ist sie in Ost-Indien überall angebaut, hauptsächlich aber um die Tempel der Hindus, wo sie undurchdringliche, stattliche Zäune bildet.

Der Milchsaff dieser Pflanze war weisser als derjenige der *Euphorbia Tirucalli* und entwickelte beim Kauen ein sehr lange anhaltendes Brennen und eine bedeutende Schärfe.

Die Bestandtheile dieses Milchsaffes sind denen der früher besprochenen ganz gleich, doch ist der Gehalt an Kautschuk auch hier grösser.

d. *Euphorbia antiquorum* Linné.

Diese in Ost-Indien einheimische Euphorbiacee (34, p. 196), welche dort zur Kautschuk-Gewinnung und als äusserliches Medikament häufig angewendet wird, und deren Milchsaff spröde, gelbliche Thränen von der Grösse einer Haselnuss bildete, enthält die gleichen Bestandtheile und die grösste Menge Kautschuk von allen *Euphorbia*-Milchsäften, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte. Die Ausbeute betrug $5\frac{1}{2}$ Procent.

Die folgenden zwölf Euphorbien, welche unter e bis q beschrieben sind, verdanke ich der Güte des Herrn Professor de Bary in Strassburg. Die ersten sechs Arten werden im dortigen botanischen

Garten im Freien cultivirt, während die letzteren in den Gewächshäusern des botanischen Instituts gezogen werden.

Bei der Untersuchung dieser frischen Milchsäfte musste ich mich wegen des geringen Materials auf einige wenige Versuche beschränken.

Die Untersuchung auf Euphorbon und äpfelsaure Salze ist im Allgemeinen auf folgende Weise angestellt worden. Ein Tropfen des Milchsafftes wurde auf einem Objektglas der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich in allen Fällen Krystalle aus, welche zum Theil in Petroleumäther löslich waren, deren Schmelzpunkt bestimmt werden konnte und deren Eigenschaften mit denen des Euphorbons übereinstimmten. Die in Petroleumäther unlöslichen Krystalle waren in Wasser löslich und durch ihre charakteristische Form als Calciumsalze der Aepfelsäure zu erkennen. Ausserdem liess sich mikroskopisch stets die eigenthümliche Stärke der Euphorbiaarten nachweisen.

e. *Euphorbia Lathyris* Linné.

Diese südeuropäische Art findet sich auch in Mexico und Peru; in den beiden letzten Ländern vermuthlich aber nur eingeschleppt.

Lässt man den frischen, sauer reagirenden Milchsafft einige Tage an der atmosphärischen Luft stehen, so bedeckt er sich mit einer zusammenhängenden, schwarzen Haut, welche weder von Aether noch Alkohol, noch den Aetzkalkalien angegriffen wird. Sondert man diese Haut und schüttelt sie mit viel Wasser, so setzt sie sich als schwarzes Pulver zu Boden. Beim Verbrennen hinterlässt dieses eine rein weisse Asche, welche Chlor, Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisen enthält.

Mischt man den frischen Milchsafft mit viel Wasser und unterwirft ihn der Dialyse, so erhält man die meisten im Saft enthaltenen Salze. Ein solcher Auszug zur Trockne verdunstet und verbrannt, enthält die genau gleichen Substanzen, als die Asche der eben besprochenen schwarzen Haut.

Unter dem Mikroskope fällt neben dem sternförmig krystallisirten Euphorbon die charakteristische, stäbchenförmige Stärkeform, sowie die sehr grosse Menge von äpfelsauren Calcium-Krystallen hauptsächlich in die Augen. Der im Herbst gesammelte Milchsafft ist sehr reich (36, p. 192) an solchen Krystallen, während nach einer mündlichen Mittheilung des Herrn Professor de Bary der im

Winter untersuchte gar keine Krystalle von äpfelsaurem Kalk auf finden liess.

Das von mir aus dieser Wolfsmilchart dargestellte Euphorbon, sowie Harz, Gummi und Aepfelsäure waren den früher beschriebenen Präparaten in allen Stücken ganz ähnlich.

Die Aepfelsäure betrug hier gegen 5 Procent und das specifische Gewicht des Milchsaftes bei $20^{\circ} \text{C.} = 1,1004$.

f. *Euphorbia Myrsinites* Linné.

Der Milchsaft dieser in Griechenland, Cypern und Italien einheimischen (35, p. 173) Pflanze, sowie der von

g. *Euphorbia orientalis* Linné,

deren Heimath Armenien und Persien (37, p. 123) ist, liessen unter dem Mikroskop das Euphorbon, sowie ihre Stärke und ihren grossen Reichthum an äpfelsauren Salzen ebenfalls sehr schön erkennen.

Aus *Euphorbia Myrsinites* wurde auch etwas Kautschuk erhalten.

h. *Euphorbia virgata* Waldstein et Kitaibel.

Diese ist im östlichen Europa, hauptsächlich aber in Ungarn (38, p. 176, t. 162) zu Hause und zeichnet sich hauptsächlich durch ihren grossen Gehalt an Euphorbon-Krystallen aus. Die äpfelsauren Salze sind auch hier sehr reichlich vorhanden. Das Amylum stellt stäbchenförmige Körper vor, welche in der Mitte etwas ausgebuchtet sind.

i. *Euphorbia Lagascae* Sprengel

ist in Spanien und Sardinien (39, p. 796) einheimisch. Das spec. Gew. ihres Milchsaftes beträgt bei $20^{\circ} = 1,0753$; er schwärzt sich ebenfalls an der Luft sehr schnell. Neben dem Euphorbon und den äpfelsauren Salzen ist besonders das Amylum sehr schön ausgebildet und in sehr grosser Menge vorhanden.

Im durchfallenden Lichte sieht dieser Milchsaft rotbraun aus und wird von stark verdünnter Jodlösung citronengelb gefärbt.

k. *Euphorbia humifusa* Willdenow.

Von dem Milchsaft dieser in Sibirien, der Mongolei und China (40, spl. 13) wild wachsenden Wolfsmilchart stand mir nur sehr wenig Material zu Gebote. Ich musste mich daher begnügen, das Euphorbon, die äpfelsauren Salze und die Stärke nur mikroskopisch zu constatiren.

l. *Euphorbia splendens* Bory.

Diese Pflanze ist in Madagaskar und Marokko (41, t. 2902) einheimisch. Das spec. Gew. ihres Milchsaftes bei 23° beträgt 1,0997.

Unter dem Mikroskop sah man die eigenthümlichen, den afrikanischen Euphorbien eigenen, schenkelknochenförmigen Stärkekörner, welche aber nur sehr vereinzelt vorkamen.

Der stark saure Milchsaft coagulirte an der Luft, färbte sich dabei bräunlich und bildete auf seiner Oberfläche eine schwarze, hier und dort geborstene Haut. An Euphorbon und äpfelsauren Salzen ist diese Pflanze sehr reich, ebenso an Gummi, welches ich, wenn auch nur in kleiner Menge, isoliren konnte. Es ist in seinem Verhalten dem aus *Euphorbia resinifera* ähnlich.

m. *Euphorbia canariensis* Linné.

Die Heimath dieser Euphorbie sind die canarischen Inseln (35, p. 646). Ihr Milchsaft reagirt stark sauer, coagulirt an der Luft und bildet ebenfalls an seiner Oberfläche ein schwarzes Häutchen. Betupft man das Coagulum mit verdünnter Jodlösung, so wird es braun gefärbt. Dieser Milchsaft zeigt nur sehr wenig Stärke und äpfelsaure Salze, ist aber an Euphorbon sehr reich.

n. *Euphorbia trigona* Haworth

ist in ganz Indien (29, t. 1863; 42, p. 127) allgemein verbreitet. Im durchfallenden Lichte erscheint der Milchsaft braun, während seine Dichte bei 23° = 1,0997 beträgt, also mit dem von *Euphorbia splendens* genau übereinkommt.

Versetzt man diesen sauren Milchsaft mit etwas Wasser, so scheidet sich ein starkes Coagulum ab, welches eine zwischen den Fingern Faden ziehende, zähe und klebrige Masse bildet.

Calcium-Krystalle der Aepfelsäure sind hier sehr reichlich vorhanden. Stärkemehl konnte mikroskopisch nicht aufgefunden werden; wahrscheinlich ist es hier nur sehr spärlich vorhanden. Das Euphorbon krystallisirte in schönen sternförmigen Gruppen.

o. *Euphorbia neriifolia* Linné.

Dieselbe kommt wild in den Wäldern und angepflanzt um die Tempel ganz Indiens vor (34, p. 196), wo sie wegen ihres stacheligen Habitus vielfach zu Hecken angewendet wird. Ihr saurer Milchsaft ist weniger reichlich als bei *Euphorbia trigona* vorhanden, doch kann man hier die charakteristische Stärke sehr leicht unter

dem Mikroskope in grösserer Menge erkennen. Die äpfelsauren Salze krystallisiren hier häufig in charakteristischer Kreuzform. Die Krystalle des Euphorbons sind gleichfalls schön ausgebildet und es tritt neben der Sternform auch vielfach die einzelne Nadelform der Kryställchen auf.

p. *Euphorbia virosa* Willdenow.

Sie ist in Süd-Afrika, hauptsächlich am Oranje- und im Namaqualand (43, p. 837) sehr verbreitet. Dieser Milchsaft lässt weniger Stärke, aber viel Calcium-Malat-Krystalle und eine grosse Menge Euphorbon erkennen. Trotzdem der Milchsaft sauer reagirt, so schmeckt das Coagulum doch etwas süsslich.

q. *Euphorbia resinifera* Berg.

Auch den frischen Milchsaft dieser officinellen Wolfsmilchart, von welcher im Strassburger Gewächshause sehr kräftige Exemplare vorhanden sind, konnte ich unter dem Mikroskope betrachten. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich erst einzelne weniger deutlich ausgebildete Malat-Krystalle und Amylum. An Euphorbon war diese Species besonders reich. Wäscht man den Milchsaft, welcher auch viel dickflüssiger als bei den übrigen afrikanischen Arten ist, auf einem Filter wiederholt mit Petroleumbenzin, Aether und Alkohol aus, dann gelingt es sehr schnell, sowohl Stärkekörner wie äpfelsaure Salze zu finden.

Nachstehende fünf Species sind von mir im Elsass, in der Umgebung Strassburgs gesammelt worden.

r. *Euphorbia palustris* Linné.

Diese stattliche, in sumpfigen Gegenden fast ganz Europas verbreitete Wolfsmilchart lieferte eine sehr reiche Ausbeute an Milchsaft. Das spec. Gew. desselben betrug bei $23^{\circ} = 1,0543$.

Das stabförmige, sehr reichlich vorhandene Amylum war an seinen Enden etwas verdickt.

Besonders reich ist die Milch an äpfelsauren Salzen und an Euphorbon, welches letzteres unter dem Mikroskope beobachtet fast alle anderen Bestandtheile überdeckt.

s. *Euphorbia Gerardiana* Jacquin.

Sie wächst in Russland, im Ural, in Spanien und Oesterreich (44, p. 17, t. 436) wild. Sie liefert verhältnissmässig wenig Milch-

saff und ihr Amylum ist sehr klein, auch nur spärlich vorhanden. Euphorbon, welches vielfach in einzelnen feinen Nadeln auftritt, und Calcium-Malat ist in grosser Menge vorhanden. Versetzt man den sauren Milchsaff mit etwas Alkohol und trüffelt wenig Ammoniak hinzu, so wird das entstandene Coagulum schön gelbgrün gefärbt.

Das spec. Gew. beträgt bei $22^{\circ} = 1,0498$.

t. *Euphorbia verrucosa* Lamarck.

Der saure Milchsaff dieser Euphorbie, welche in Illyrien, Spanien, der Schweiz und Frankreich (45, p. 431) einheimisch ist, lieferte neben viel Euphorbon auch reichliche Mengen von Amylum und Calcium-Malat.

Sonst ist der Saff in seinen Eigenschaften dem von *Euphorbia palustris* sehr ähnlich.

u. *Euphorbia exigua* Linné

ist in ganz Europa (37, p. 118), auch im nördlichen Afrika allgemein anzutreffen, doch stand mir nur wenig davon zu Gebote. Sie ist sehr stärke- und euphorbonreich; ihre sehr kleinen äpfelsauren Kalk-Krystalle treten in Gruppen zu Kreuzen geordnet nur sehr spärlich auf.

v. *Euphorbia Cyparissias* Linné.

Das gemeinste aller mitteleuropäischen Wolfsmilchgewächse zeichnete sich gleichfalls durch seinen Reichthum an Stärke wie Malat-Krystallen aus; das Euphorbon konnte weniger schön und nicht so reichlich beobachtet werden.

Der Milchsaff hatte bei 20° C. eine Dichte von 1,0449.

Cap. IV. Schluss.

Aus der mitgetheilten Untersuchung über die angeführten 21 Arten der Gattung *Euphorbia* lässt sich, obgleich die Zahl der untersuchten Arten gegenüber dem Species-Reichthum der Gattung (692 Arten nach der Boissier'schen Bearbeitung in De Candolle's Prodrömus) eine relativ kleine ist, doch der Schluss ziehen, dass allen Milchsäften der *Euphorbia*-Arten das Euphorbon, die Äpfelsäure hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich in Form von Calciumsalz und die Stärke gemeinsam ist. Auch kautschukähnliche Körper, sowie scharfe Harze wurden ebenfalls da, wo hierauf Rück-

sicht genommen werden konnte, gefunden. — Bemerkenswerth erscheint es, wie schon angedeutet, dass *Euphorbia resinifera* und *Euphorbia Cattimandoo* in der procentischen Zusammensetzung ihres Milchsaffes eine nahe Uebereinstimmung zeigen, was vielleicht eine Ausnahme ist. Denn im Uebrigen kommen, wie mir schon aus der oberflächlichen Untersuchung der frischen Milchsäfte hervorzugehen scheint, doch bedeutende Abweichungen in dem Verhältniss zwischen den Mengen der äpfelsauren Salze, der Stärke und des Euphorbons vor.

Welche physiologische Rolle dem Euphorbon in den Milchsäften der *Euphorbia*-Arten zuzuschreiben ist, lässt sich ohne Weiteres nicht entscheiden. Sein indifferentes chemisches Verhalten lässt es jedoch wahrscheinlich erscheinen, dass es als ein Secret aufzufassen ist und keine weitere Verwendung als Nährmaterial in der Pflanze finden kann.

Anders könnte es sich mit der Aepfelsäure verhalten, da die Salze im Milchsaff gelöst vorkommen und die Aepfelsäure eine leicht zersetzbare und umwandlungsfähige Substanz vorstellt. Aufmerksam mag noch darauf gemacht werden, dass sie die einzige organische Säure ist, die sich im Milchsaff nachweisen lässt. Es wurden trotz aller hierauf gerichteter Bestrebungen nicht die geringsten Spuren von Oxal- oder Weinsäure aufgefunden.

Von medicinischer Wichtigkeit ist unter den Bestandtheilen der *Euphorbia*-Milchsäfte nur das in Aether lösliche, scharfe Harz, welches ebenfalls in allen Milchsäften der Species vorzukommen scheint, und dessen biologische Bedeutung für die Pflanze vielleicht darin zu suchen ist, dass es derselben als Schutzmittel dient.

Eine eingehendere Untersuchung des Harzes wäre deshalb hauptsächlich von pharmakognostischem Interesse.

Das in so schönen Krystallen und leicht in vollkommener Reinheit und grosser Menge zu erhaltende Euphorbon, dessen chemisches Verhalten bis jetzt noch keine genügenden Anhaltspunkte bezüglich seiner Constitution gegeben hat, empfiehlt sich zu einer eingehenderen chemischen Bearbeitung.

Cap. V. Verzeichniss der benutzten Literatur.

1. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland III, 215.
2. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 1865, Bd. 136, 309.
3. Canstatt's Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmacie 1864, 103.
4. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie 1868, XVII, 82.

5. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1868, 809.
 6. Archiv der Pathologie 1872, H. I. 1.
 7. Canstatt's Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmacie 1873, 559.
 8. Buchheim, Lehrbuch der Arzneimittellehre 1856, 146.
 9. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1872, 801.
 10. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 1878, Bd. 192, 193.
 11. Journal de Pharmacie 1800, 333.
 12. Philosophical Transactions for 1840, 364.
 13. Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 1834, Bd. 33, 52.
 14. - - - - - 1841, Bd. 53, 369.
 15. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 1847, Bd. 63, 60.
 16. Canstatt's Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmacie 1847, 114.
 17. Annales de chimie et de physique 68, 45.
 18. Bulletin de Pharmacie 1812, IV, 502.
 19. Bouton, Plantes médicinales de Maurice. Ed. II, Port-Louis 1864.
 20. Botanische Zeitung 1861, 41.
 21. J. F. John's Chemische Schriften 1810, II. Band, 14.
 22. Journal de Pharmacie et de Chimie 25, 25.
 23. American Journal of Pharmacy 4. sér. III, 255.
 24. American Journal of the medical sciences. Jan. 1842, 125.
 25. Botanische Zeitung 1862, 125.
 26. Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie 1831, XXII, 237.
 27. Annalen der Pharmacie 1832, IV, 286.
 28. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 1868, Bd. 145, 129.
 29. Wight's Icones plantarum Indiae orientalis or figures of Indian plants. London 1840—56, t. 1993.
 30. Jury Reports of the Madras Exhibition 1855.
 31. Roxburgh, Flora indica; or descriptions of Indian plants II.
 32. Rheede tot Draakenstein, Hortus indicus malabaricus II.
 33. The philosophical magazine. London 1826.
 34. Linné, Hortus Cliffortianus etc.
 35. Linné, Species plantarum etc.
 36. A. de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne.
 37. Linné, Amoenitates academicae etc. III.
 38. Waldstein et Kitaibel, Descriptiones et Icones plantarum variarum Hungariae II.
 39. Sprengel, Caroli Linnaei Systemata vegetabilium III.
 40. Willdenow, Enumeratio plantarum horti regii botanici. Berolinensis Suppl. 13.
 41. Curtis' Botanical magazine. New Series, 1829.
 42. Haworth, Synopsis plantarum succulentarum etc.
 43. Willdenow, Species plantarum etc.
 44. Jacquin, Florae Austriae Icones V.
 45. Lamarck, Encyclopédie méthodique. Botanique 1786, II.
 46. Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches, II. Auflage, 1881.
-