Ueber das Enzianbitter;

von

Dr. A. Kromayer,

Assistent am chemisch-pharmaceutischen Institute zu Jena.

Mit der Abscheidung des Bitterstoffs aus der rothen Enzianwurzel (*Gentiana lutea*) haben sich mehrere Chemiker beschäftigt, jedoch immer erfolglos.

Henry und Caventou (*Journ. de Pharm. Av. 1821. pag. 125*) erhielten aus der rothen Enzianwurzel durch Ausziehen mittelst Aether eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz von bitterem Geschmack, welche sie Gentianin nannten.

Trommsdorff d. J. (*Ann. der Pharm. XXI. 134*) zeigte später, dass das Gentianin von Henry und Caventou im reinen Zustande geschmacklos sei und mit Alkalien krystallisirbare Verbindungen eingehe, also saure Eigenschaften besitze.

Leconte (*Ann. der Pharm. XXIII. 465.*) bestätigte die Angaben von Trommsdorff und nannte das saure Gentianin von Henry und Caventou Gentisin oder *Acide gentisique* (nach dem illyrischen Könige Gentis, welcher den Namen der Gentianwurzel veranlasst haben soll), wobei er den Namen Gentianin dem bitteren Stoffe der Enzianwurzel zukommen lässt.

Nach diesem versuchte Dulk (*Arch. der Pharm. XV. 255*) den Bitterstoff der Enzianwurzel abzuschneiden.

Derselbe behandelte zu diesem Zwecke das weingeistige Extract genannter Wurzel mit Wasser, wobei Harze und das gelbe nicht bittere Gentisin (Leconte) ungelöst bleiben, während der Bitterstoff nebst Zucker und anderen Stoffen sich lösen. Durch Versetzen der Lösung mit Hefe und Gährenlassen wurde der Zucker entfernt und nach diesem die filtrirte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt; hierauf das Filtrat mit Ammoniak

amerikanische Pfeilgift zur Heilung des *Tetanus traumaticus* anzuwenden.

gesättigt und mit Bleiessig vermischt, wodurch das Enzianbitter niedergeschlagen wird. Durch Zersetzen des gewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Eindunsten des Filtrats auf dem Wasserbade, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunstenlassen bleibt das Enzianbitter nach Dulk zurück.

Letzterer beschreibt so gewonnenen Bitterstoff als eine amorphe, brandgelbe, äusserst bitterschmeckende hygroskopische Masse. In allen Verhältnissen in Wasser löslich; die wässrige Lösung röthet das Lackmuspapier. In absolutem Alkohol ist es unlöslich, wässriger löst es jedoch. Es ist stickstofffrei.

Auch im hiesigen chemisch-pharmaceutischen Laboratorium wurden von Herrn Leibundgut aus Thun-stetten in der Schweiz, im Sommer 1860 einige Versuche über das Enzianbitter ausgeführt, aus welchen-Versuchen hervorging, dass der Bitterstoff vollständig von der Kohle aufgenommen wird und dass er mit Gerbsäure als auch mit Bleisalzen keine in Wasser unlöslichen Verbindungen eingeht. Denselben aber krystallinisch zu erhalten gelang nicht; er wurde nur als brauner Syrup gewonnen.

Die Versuche Leibundgut's waren für mich die Veranlassung, die Sache weiter zu verfolgen. Aus denselben glaubte ich den Schluss ziehen zu können, dass bei der Abscheidung des Enzianbitters nur dann günstigere Resultate zu erwarten seien, wenn frische Wurzeln einer Untersuchung unterworfen würden.

Fast alle im frischen Zustande fleischigen Wurzeln werden (wenn dieselben in Massen gesammelt) behufs des rascheren Trocknens immer künstlichen, mehr oder weniger hohen Wärmegraden ausgesetzt und wie leicht besonders die Bitterstoffe bei höheren Temperatnren Veränderungen erleiden, d. h. in den amorphen Zustand übergehen, sehen wir am deutlichsten bei dem Bitterstoffe der Aloë.

Die Möglichkeit nun, frische Enzianwurzel

(wild wachsende) einer Untersuchung auf den Bitterstoff unterwerfen zu können, verdanke ich meinem werthen Freunde Herrn Leibundgut, welcher mir auf das Bereitwilligste versprach, bei seiner Rückkehr nach der Schweiz frische Enzianwurzel (von *Gentiana lutea*) sammeln zu lassen und mir ein weingeistiges Extract derselben zu senden. Anfangs September 1861 erhielt ich besagtes Extract von Solothurn.

Die Darstellung des Letzteren hatte Herr Leibundgut nach folgender von mir angegebenen Methode ausgeführt:

Sechs Pfund frische Enzianwurzeln, anfangs August in der Umgegend von Solothurn gesammelt, wurden mit kaltem Wasser abgewaschen, zerschnitten und bei Digestionswärme mit 70grädigem Weingeist zweimal ausgezogen, von den vereinigten Auszügen sodann der Weingeist grösstentheils abdestillirt und der Destillationsrückstand auf dem Wasserbade zum dünnen Extract eingedunstet. Das Extract wog 8 Unzen; es war von hellbrauner Farbe und klar, nur einzelne Harzportionen befanden sich darin; der Geschmack war äusserst bitter; Reaction schwach sauer.

Zur Isolirung des Bitterstoffs wurde nachfolgender Weg eingeschlagen:

Das ganze Extract wurde mit seiner dreifachen Menge Wasser angerührt; es resultirte eine braune trübe Lösung, ohne dass dabei eine wesentliche Abscheidung harziger Bestandtheile bemerkt werden konnte. Nach zweimaliger Behandlung derselben mit gekörnter Knochenkohle hatte letztere fast alles Bittere aufgenommen, die Flüssigkeit schmeckte nur noch schwach bitter. Die Kohle wurde wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser ganz farblos ablief, sodann bei gelinder Wärme getrocknet und mit 80grädigem Weingeist ausgekocht. Die weingeistige Abkochung war hellbraun gefärbt, schmeckte intensiv bitter und zeigte bei auffallendem Lichte einen schwachen gelb-

grünen Schiller. Durch die Destillation wurde der grösste Theil des Weingeistes entfernt, der Retortenrückstand in eine Porcellanschale gegeben und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis aller Weingeist entfernt worden war. Beim Erkalten der zurückbleibenden braunen dicklichen Flüssigkeit schied sich eine geringe Menge gelbbrauner Harzportionen ab, dieselben wurden von der Lösung getrennt und letztere mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnt, wodurch noch ein anderer Theil harziger Bestandtheile in Form von braunen Flocken abgeschieden wurde. Auch diese wurden von der Flüssigkeit getrennt, letztere mit geschlammtem Bleioxyd vermischt, das Gemisch auf dem Wasserbade einige Stunden lang unter fleissigem Umrühren erwärmt, hierauf wieder etwas Wasser hinzugefügt und heiss filtrirt. Das Filtrat war hellbraun und im heissen Zustande klar, beim Erkalten trübte es sich jedoch, so dass es nachher eine trübe braune Flüssigkeit darstellte. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde daraus das gelöste Bleioxyd gefällt und das gebildete Schwefelblei heiss abfiltrirt. Das Filtrat war hell gelbbraun, schmeckte intensiv bitter, reagirte schwach sauer und zeigte bei auffallendem Lichte einen gelbgrünen Schiller. Es wurde auf dem Wasserbade zum Syrup eingedunstet und letzterer in einem verkorkten Glase mit Aether geschüttelt. Nach eintägiger Berührung mit letzterem war der Syrup zu einer festen Krystallmasse erstarrt; der Aether hatte nur ein wenig aufgenommen und besass eine schwach gelbliche Farbe.

Die Krystalle bestanden aus feinen Nadeln, welchen wie es schien Farblosigkeit zukam. Dieselben wurden auf mehrfach zusammengelegtes Fliesspapier gegeben und gepresst. Der krystallinische Presskuchen erschien braungelb, schmeckte intensiv bitter und war völlig verbrennbar; er wurde in einer kleinen Menge Wasser gelöst, die bräunliche Lösung mit wenig Kohle entfärbt und heiss filtrirt.

Das Filtrat war fast farblos; auf dem Wasserbade concentrirt und an einem mässig warmen Orte der weiteren langsamen Verdunstung überlassen, schossen nach und nach rosettenförmige, strahlig-nadelförmige Krystallgruppen an. Durch Abpressen derselben zwischen Fliesspapier, Lösen in Wasser, Behandeln der Lösung mit wenig Thierkohle und Verdunstenlassen wurden ganz farblose Krystalle erhalten. Der intensive und rein bittere Geschmack derselben zeigten, dass man es hier nur mit dem Bitterstoffe der Enzianwurzel zu thun hatte.

Um die letzten Reste des Bitterstoffs aus der Mutterlauge, welche beim Abpressen der rohen Krystalle in das Papier eingedrungen war, zu erhalten, wurde sämmtliches von der Mutterlauge durchdrängtes Papier mit heissem Wasser ausgezogen, die Auflösung mit wenig Kohle möglichst entfärbt, zum Syrup verdunstet und die anschliessenden Krystalle durch nochmaliges Auflösen in Wasser, Behandeln mit Kohle und Krystallisirenlassen rein erhalten. Ebenso wurde der Rest des Bitterstoffs aus der Kohle, welche zum Entfärben gebraucht worden war, mittelst heissen Weingeistes ausgezogen und durch Krystallisation gewonnen.

Da bei der Behandlung der wässerigen Lösung des weingeistigen Enzianextractes mit Knochenkohle keine vollständige Entbitterung erzielt worden war, so war auch anzunehmen, dass noch ein Theil des Bitterstoffs in Lösung sei. Zur Gewinnung des letzteren wurde die erwähnte Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und das gebildete Schwefelblei heiss abfiltrirt. Die bleifreie Lösung besass eine gelbliche Farbe, schmeckte bitterkratzend und zeigte bei auffallendem Lichte einen schönen blaugrünen Schiller; sie wurde auf dem Wasserbade zum Syrup eingedunstet, letzterer in Alkohol gelöst und die Lösung mit einem gleichen Volumen Aether vermischt. Dabei schied sich eine reichliche

Menge braunen syrupartigen Zuckers aus, während eine hellbraune alkoholisch - ätherische Lösung von bitterkratzendem Geschmack erhalten wurde, die bei auffallendem Lichte oben erwähnten Schiller zeigte.

Der abgeschiedene Zuckersyrup wurde noch zweimal mit Aetherweingeist behandelt; er schmeckte jetzt nur noch süß und salzig, durchaus nicht mehr bitter.

Von den vereinigten alkoholisch-ätherischen Lösungen wurde der Aetherweingeist abdestillirt, der braune syrupartige Rückstand in ein Glas gegeben und mit Aether geschüttelt. Auf diese Weise erstarrte auch hier der Syrup zu einer Krystallmasse, aus welcher nach oben angegebener Reinigungsmethode rein weisses Enzianbitter erhalten wurde.

Die Ausbeute an krystallisirten Enzianbitter betrug 4 Grammen.

Eigenschaften des Enzianbitters.

Farblose Nadeln, bei langsamer Krystallisation strahlig von einem Punkte ausgehend. Meistens erhält man es in körnigen Aggregaten aus feinen Nadelchen bestehend.

Bei 100° C. verliert es Krystallwasser und zwar zwischen 1,77 — 2,5 Proc. Diese Verschiedenheiten beruhen auf einer theilweisen Verwitterung der Krystalle beim Trocknen an der Luft, indem sie sich mit einem weissen undurchsichtigen Ueberzuge bedecken.

Zwischen 120 und 125° C. schmilzt das Enzianbitter zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen bräunlichen Masse erstarrt, die zerrieben ein fast weisses Pulver giebt. Auf dem Platinblech erhitzt, bräunt sich der Bitterstoff rasch unter Verbreitung von Caramelgeruch; beim stärkeren Erhitzen verbrennt er vollständig.

Es schmeckt stark und rein bitter und ist stickstofffrei. Wasser löst es sehr leicht auf; die wässrige Lösung ist farblos, zeigt bei auffallendem Lichte keinen Schiller und reagirt völlig neutral. Auch der Bitter-

stoff selbst auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, bringt keine Röthung hervor. In wässerigem Alkohol löst sich das Enzianbitter ebenfalls leicht auf, absoluter Alkohol hingegen greift es in der Kälte nur sehr wenig an, beim Erhitzen wird es jedoch davon völlig aufgelöst. In reinem Aether ist es so gut wie unlöslich.

Alle Lösungen des Enzianbitters geben erst wieder krystallinischen Bitterstoff, wenn dieselben zum Syrup eingedunstet werden und letzterer einem mässig warmen Orte ausgesetzt wird. Aus wässriger Lösung krystallisirt es am besten.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Enzianbitter in der Kälte leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, beim gelinden Erwärmen derselben tritt allmählig, prächtig carminrothe Färbung ein; Wasserzusatz bewirkt dann eine Ausscheidung graulicher Flocken.

Concentrirte Salpetersäure bewirkt ebenfalls in der Kälte farblose Lösung, beim Erhitzen färbt sich dieselbe gelb und beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich dann gelbe Flocken aus. Kocht man das Enzianbitter längere Zeit mit Salpetersäure, so befindet sich dann in der Lösung Oxalsäure.

Kalte concentrirte Salzsäure verhält sich wie die vorigen Säuren gegen den Bitterstoff. Beim Erhitzen der salzsauren Lösung zum Sieden tritt rasch gelbe dann braungelbe Färbung ein; beim Verdünnen mit Wasser trübt sich jetzt die Flüssigkeit und es scheiden sich gelbbraune Flocken aus.

Ammoniak löst das Enzianbitter farblos auf, beim Erhitzen jedoch tritt citronengelbe Färbung oder Lösung ein, welche letztere auf Säurezusatz nicht verschwindet.

Kali- und Natronlauge lösen den Bitterstoff sogleich mit gelber Farbe.

Eisenchlorid verändert die wässrige Enzianbitterlösung nicht, hingegen reducirt dieselbe beim Kochen die ammoniakalische Silbersalpeterlösung

zu metallischem Silber. Kocht man die wässrige Bitterstofflösung mit Kupferoxyd und Kali, so findet keine Reduction des Kupferoxyds statt, die Flüssigkeit bleibt blau. Kocht man aber die wässrige Lösung vorher mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so wird dann das Kupferoxyd rasch zu rothgelbem Kupferoxydul reducirt.

Um Verwirrungen mit den Namen der nicht bitteren Enziansäure (Gentisin oder Gentianin) zu vermeiden, will ich diesen echten Bitterstoff der Enzianwurzel Gentiopikrin nennen.

Zusammensetzung des Gentiopikrins.

1) 0,297 Grm. bei 100° C. getrocknetes Gentiopikrin gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

0,568 Grm. CO² = 0,1549 Grm. C = 52,158 Proc. und
0,171 „ HO = 0,019 Grm. H = 6,400 Procent.

2) 0,238 Grm. bei 100° C. getrockneten Bitterstoffs gaben:

0,453 Grm. CO² = 0,1235 Grm. C = 51,907 Proc. und
0,140 „ HO = 0,0155 „ H = 6,533 „

Gefunden in 100 Theilen:

	I.	II.
C	= 52,158	= 51,907
H	= 6,400	= 6,533
O	= 41,442	= 41,560
	100,000	100,000.

Hieraus berechnet sich die Formel

diese verlangt in 100 Theilen:

	berechnet	gefunden im Mittel
C ⁴⁰ = 240	= 51,948	= 52,032
H ³⁰ = 30	= 6,494	= 6,466
O ²⁴ = 192	= 41,558	= 41,502
	462	100,000
		100,000.

Wasserbestimmung.

1) 0,874 Grm. lufttrocknes Gentiopikrin verloren bei 100° C. getrocknet 0,022 Grm. HO = 2,51 Procent.

2) 0,647 Grm. verloren bei 100° C. getrocknet 0,017 Grm. HO = 2,62 Procent.

Diese Wasserprocente entsprechen der Hydratformel
 $2(C^{40}H^{30}O^{24}) + 3HO$;
diese verlangt 2,83 Proc. HO.

Ursprünglich scheint das Gentiopikrin 2 At. Krystallwasser zu enthalten, die Krystalle verwittern aber beim Trocknen an der Luft etwas und verlieren dabei einen Theil ihres Krystallwassers.

Spaltung. Erhitzt man eine concentrirte wässrige Gentiopikrinlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf dem Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun, sobald die Temperatur 100° C. erreicht. Es scheiden sich nach ungefähr 10 Minuten langem Erhitzen bräunliche Flocken aus; nimmt man jetzt das Gefäß von dem Wasserbade herunter und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, so erhält man einen hell gelbbraunen Niederschlag von Gentiogenin und in der Flüssigkeit befindet sich gährungsfähiger Zucker.

Auch Essigsäure und Oxalsäure bewirken diese Spaltung, nicht aber die Hefe.

Es wurden folgende drei Spaltungsversuche ausgeführt, die gleichzeitig zur Bestimmung des dabei gebildeten Zuckers dienten.

1) 0,852 Grm. bei 100° C. getrocknetes Gentiopikrin wurden in ungefähr 3 Grm. Wasser gelöst, die Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und das Gemisch über der Weingeistlampe erhitzt. Sobald die Flüssigkeit die Nähe des Siedepunctes erreichte, färbte sie sich hell gelbbraun. Nach etwa 10 Minuten langem Kochen wurde das Erhitzen unterbrochen. So lange die Flüssigkeit heiss war, blieb sie klar, nach dem Erkalten trat jedoch Trübung ein und es schieden sich bräunliche Flocken aus. Letztere wurden auf einem Filter gesammelt das gelbbraune Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, das Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne

gebracht und mit heissem Weingeist wiederholt ausgezogen. Die vereinigten weingeistigen Auszüge waren bräunlichgelb, sie wurden auf dem Wasserbade eingedunstet. Beim Anrühren der zurückbleibenden syrupartigen Masse schied sich noch ein Theil Gentiogenin aus. Die von letzterem getrennte wässrige Lösung wurde in dem Will-Fresenius'schen Kohlensäure-Apparate mit reiner Hefe der Gährung unterworfen. Die Gährung ging rasch und kräftig von statten. Der vorher gewogene Apparat ergab nach beendeter Gährung einen Verlust von 0,167 Grm. = CO_2 = 0,3416 Grm. Zucker = 40,18 Procent.

2) 0,706 Grm. bei 1000 C. getrocknetes Gentiopikrin wurden auf dieselbe Weise gespalten wie bei 1, nur mit dem Unterschiede, dass das salzsaure Gemisch nicht über der Weingeistlampe, sondern auf eine viertel Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

Die Flüssigkeit färbt sich auch hier hell gelbbraun, dabei schieden sich aber nur wenig Flocken aus, als jedoch die filtrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt wurde, fiel ein reichlicher Niederschlag bräunlichgelber Flocken von Gentiogenin nieder. Letzteres wurde gesammelt und das Filtrat wie bei 1, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, eingedunstet und mit Weingeist ausgezogen. Auch hier wurde beim Anrühren des eingedunsteten weingeistigen Auszuges mit Wasser noch eine kleine Menge Gentiogenin abgeschieden. Die von letzterem getrennte wässrige Lösung schmeckte noch bitter (ein solches war auch bei 1 der Fall), sie wurde zum Syrup verdunstet, letzterer in heissem starken Alkohol gelöst und aus der erkalteten Lösung der Zucker mit Aether gefällt. Die alkoholisch-ätherische bräunlichgelbe Lösung wurde verdunstet, der Rückstand nochmals in Alkohol gelöst und die letzten Reste von Zucker vollends mit Aether gefällt. Sämmtlicher Zucker lieferte, wie bei 1 der Gährung unterworfen 0,110 Grm. CO_2 = 0,225 Grm. Zucker = 31,86 Procent.

3) 0,888 Grm. bei 100° C. getrocknetes Gentiopikrin wurden mit Salzsäure unter einem Wasserstoffgasstrome eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der Verlauf der Spaltung war wie bei 1.

Durch Gährung des gebildeten Zuckers wurden erhalten 0,147 Grm. $\text{CO}_2 = 0,3006$ Grm. Zucker = 33,85 Proc.

Demnach:

1. Versuch	40,18	Proc. Zucker	} Im Mittel 35,29 Proc.
2. "	31,86	" "	
3. "	33,85	" "	

Gentiogenin wurde bei allen drei Spaltungen im Verhältniss nur wenig erhalten; es scheint immer 1 Theil desselben bei der Spaltung in einen im Wasser leicht löslicheren Körper übergeführt zu werden. Aus diesem Grunde war auch eine quantitative Ermittlung desselben nicht möglich. Der Versuch 2 gab am meisten Gentiogenin; es geht daraus hervor, dass die Einwirkung der Salzsäure auf das Gentiopikrin höchstens 10 Minuten lang dauern darf.

Das Gentiogenin stellt ein gelbbraunes amorphes Pulver dar; luftbeständig und vollkommen neutral. Es lässt sich durch Kohle nicht entfärben, die Farbe ist ihm also eigenthümlich. Der Geschmack ist bitter. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und verbrennt beim stärkeren Erhitzen vollständig.

Wasser löst nur wenig davon auf; mit Wasser gekocht ballt es zu einem zähen harzartigen Klumpen zusammen.

Leicht löst es sich in Alkohol mit gelbbrauner Farbe; auch in Aetherweingeist ist es ziemlich löslich.

Concentrirte Mineralsäure lösen das Gentiogenin leicht mit brauner Farbe auf, ebenso auch wird es von Alkalien mit dunkler Farbe gelöst.

Es reducirt die ammoniakalische Silbersalpeterlösung beim Kochen zu metallischem

Silber; .Eisenchlorid bringt keine Veränderung hervor; Bleisalze fällen es nicht.

Zusammensetzung.

Zur Elementaranalyse wurde das bei der Spaltung 2 erhaltene Product genommen und zwar der Theil, welcher durch Wasser ausgefällt worden war.

0,137 Grm. bei 100° C. getrocknetes Gentiogenin gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

0,317 Grm. CO² = 0,0864 Grm. C = 63,102 Proc. und
0,086 „ HO = 0,0095 „ H = 6,934 „

Diese Procente ergaben annähernd:

		berechnet	gefunden
C ²⁸	= 168	= 63,636	= 63,102
H ¹⁶	= 16	= 6,060	= 6,934
O ¹⁰	= 80	= 30,304	= 29,964
	264	100,000	100,000.

0,057 Grm. lufttrocknes Gentiogenin verloren bei 100° C. getrocknet 0,004 Grm. HO = 7,017 Procent.

Die Formel

verlangt 6,38 Procent.

Es lässt sich die Spaltung des Gentiopikrins sonach durch folgende Gleichung erklären:

Diese Gleichung verlangt 38,9 Proc. Zucker, gefunden wurden im Mittel von drei Bestimmungen 35,29 Proc.; aber bei der ersteren Bestimmung 40,18 Proc. Zucker.

Es geht aus der Untersuchung des Enzianbitters hervor, dass dessen neben dem Zucker auftretendes Spaltungsproduct mit der nicht bitteren Enziansäure in Beziehung steht. Die Bildung der Enziansäure dürfte aus dem Gentiopikrin oder secundär aus dem Gentiogenin abzuleiten sein, denn

Hervorgehoben verdient noch zu werden, dass das

Gentiogenin mit dem Physalin gleiche Zusammensetzung hat und bezüglich der letzteren dem Olivil und Cuivin sehr nahe steht. Es unterscheidet sich von beiden nur durch ein Plus von 2 H.

Das Gentiopikrin scheint während des Trocknens der Enzianwurzel modificirt zu werden, wenigstens gelang es mir nicht, nach angegebener Abscheidungsmethode aus trockner Wurzel krystallinisches Enzianbitter abzuscheiden. Ich erhielt es im letzten Falle nur als amorphe Masse, die, so viel ich jetzt beurtheilen kann, sich jedenfalls farblos darstellen lässt und zerrieben ein luftbeständiges Pulver zu sein scheint.

Sobald mir die weitere Reindarstellung dieses amorphen Enzianbitters gelungen ist, werde ich die Beziehungen zu ermitteln suchen, welche zwischen beiden Stoffen (dem krystallisirbaren und dem amorphen Bitterstoff) möglicherweise vorhanden sind und darüber Bericht erstatten.

Noch besonders hervorzuheben ist, dass in der trocknen Enzianwurzel (dem alkoholischen Extract derselben) eine viel reichlichere Menge harzartiger Stoffe vorhanden sind als in der frischen Wurzel. So wurde beim Anrühren des alkoholischen Extractes der trocknen Wurzel mit Wasser ein reichlicher Niederschlag von braunem Ansehen erhalten, während das alkoholische Extract der frischen Wurzel sich beim Anrühren mit Wasser bloss trübte.

Oleum Seminum Coccognidii;

von

Dr. Theod. Martius.

Drei Pfund bayr. Gewicht ziemlich alter Mezereum-Samen wurden gröblich zerstoßen und zweimal mit 8 und 6 Maass Alkohol von 33° B. kochend ausgezogen. Die durch Pressen erhaltenen Flüssigkeiten gemischt