

Zum Auswaschen von Niederschlägen mit heissem Wasser bedient sich Frank F. Jewett¹⁾ eines Kolbens mit spritzflaschenartiger Einrichtung. Das Blaserohr ist mit Kautschukschlauch und Quetschhahn versehen; das Spritzrohr ist oben nicht im spitzen Winkel, sondern nur rechtwinklig umgebogen. Ueber dasselbe ist dann ein längeres Stück Kautschukschlauch gezogen, dessen anderes Ende eine Auslaufspitze enthält. In dem Kolben wird bei geöffnetem Quetschhahn das Wasser zum gelinden Sieden erhitzt. Will man heisses Wasser ausspritzen, so schliesst man den Quetschhahn und bringt, ohne den Kochkolben von seinem Platze zu entfernen, die Ausflussspitze über den betreffenden Trichter.

Will man eine zu rasche Entleerung des Kochkolbens vermeiden, so kann man durch eine dritte Bohrung des Korks ein Rohr fast so tief wie das untere Ende des Spritzrohrs eintauchen lassen, und dieses dritte Rohr durch den Stopfen eines umgekehrten, mit Wasser gefüllten Kolbens, der in einem Stativring hängt, eben hindurchführen. Der Stopfen dieses umgekehrten Kolbens trägt in einer zweiten Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Rohr, welches bis fast an den Boden des Kolbens reicht. In dem Maasse, in welchem aus dem unteren Kolben Wasser ausfliesst, kann aus dem oberen neues nachfliessen.

IV. Specielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmacie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Ueber die Untersuchung von Balsamen und Harzen. Im Anschluss an den Bericht über diesen Gegenstand im Heft 4 dieses Bandes²⁾ theile ich im Folgenden weiter eine Reihe von Angaben über einzelne Harze und Balsame mit.

Terebinthina laricina. H. Beckurts und W. Brüche³⁾ haben sieben Handelssorten des genannten Terpentins unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes, der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl untersucht.

1) The Journal of the Americ. chemical Society **17**, 515.

2) Diese Zeitschrift **37**, 260 (1898).

3) Archiv der Pharmacie **230**, 83.

E. Dieterich¹⁾ und K. Dieterich²⁾ theilen neben den auf *Terebinthina larinica* bezüglichen auch noch Zahlen über *Terebinthina communis* mit, wobei Angaben über die specifischen Gewichte nicht gemacht werden; K. Dieterich hat keine Bestimmungen der Jodzahl in den genannten Drogen ausgeführt. Die Grenzwerte, welche die genannten Forscher erhalten haben, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Name der Droge	Beckurts u. Brüche					E. Dieterich				K. Dieterich		
	Spec. Gewicht bei 15° C.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Terebinthina communis	—	—	—	—	—	104,72 bis 140,93	2,80 bis 9,80	108,99 bis 149,33	179,32 bis 212,42	107,69 bis 113,36	7,82 bis 20,39	115,51 bis 133,65
Terebinthina larinica	1,060 bis 1,190	76 bis 101	0 bis 6	81 bis 101	137,0 bis 149,0	65,56 bis 73,27	35,41 bis 53,25	108,27 bis 122,31	128,91 bis 203,72	66,39 bis 68,85	50,03 bis 53,21	118,61 bis 120,41

Styrax. H. Beckurts und W. Brüche³⁾ haben sechs rohe *Styrax*sorten, die noch keiner reinigenden Manipulation unterworfen gewesen waren, untersucht.

Das specifische Gewicht schwankt von 1,113 bis 1,121 bei 15° C.

Die Löslichkeit im gleichen Volumen Alkohol beträgt 61 bis 72 %; die Säurezahlen lagen zwischen 68 und 93, die Esterzahlen zwischen 112 bis 153, die Verseifungszahlen zwischen 180 bis 222, die Jodzahlen zwischen 49 und 60.

E. Dieterich⁴⁾ erhielt bei seinen zahlreichen Analysen folgende Grenzwerte für *Styrax crudus*: Säurezahl 37,19 bis 96,65; Esterzahl 74,60 bis 168,0; Verseifungszahl 134,60 bis 249,40; Jodzahl 76,20 bis 86,61.

1) Erstes Decennium der Helfenberger Annalen 1897, S. 17 und 18.

2) Helfenberger Annalen 1896, S. 102.

3) Archiv der Pharmacie **230**, 84.

4) l. c. 17.

K. Dieterich¹⁾ ermittelte für dieselbe Droge folgende Grenzzahlen:

Verlust bei 100° C. 19,43 bis 24,05 %; Asche 0,35 bis 0,71 %; in Alkohol löslich 73,87 bis 77,43 %; in Alkohol unlöslich 3,36 bis 4,23 %; Säurezahl 57,51 bis 59,41. Der Verfasser hält die Methode die Säurezahlen für *Styrax* zu bestimmen für sehr verbesserungsbedürftig; der Umschlag ist bei allen Titrationen schwer zu erkennen und die Herstellung eines alkohollöslichen Antheils unzulässig, weil beim Erhitzen Veränderungen im Säuregehalt auftreten und ein Verlust im Gehalt der Rohdroge an flüchtigen Stoffen entsteht. K. Dieterich stellt deshalb die Veröffentlichung einer Methode in Aussicht, welche sowohl gestattet, die flüchtigen Stoffe zu bestimmen, als auch erlaubt die Droge unverändert und ungereinigt zu verwenden.

Ueber den Nachweis von Vanillin in Harzen berichtet K. Dieterich²⁾ in einer ausführlichen Abhandlung. Bezüglich der Bildung des Vanillins in der Vanille und den Harzen bemerkt der Verfasser, dass es nicht in den Pflanzen vorgebildet ist, sondern erst durch Fermentation als intermediäres Product entsteht.

Der allgemeine Nachweis von Vanilin, wie ihn Tiemann und Harmann, später E. Schmidt, Lüdy und Trog anwandten, besteht bekanntlich darin, dass der Aldehyd als Additionsproduct mit saurem schwefligsaurem Natron isolirt und dann zersetzt wird. Diese Methode hat den Nachtheil, dass sehr viel Harz im Vanillin bleibt und bei dem Erhitzen der das Vanillin gebunden enthaltenden Sulfitlauge zur Vertreibung der schwefligen Säure erhebliche Mengen des leicht flüchtigen Vanillins verloren werden, so dass immer nur eine sehr geringe Ausbeute erhalten wird, und eine quantitative Bestimmung nach dieser Methode unmöglich ist.

Eine auf Anregung von Wörner³⁾ versuchte Methode, die Form des Schwefelderivates des Vanillins zur quantitativen Bestimmung zu benutzen, lieferte dem Verfasser negative Resultate, da hierbei nur harzige Ausscheidungen resultirten, aus denen reines Vanillin nicht isolirt werden konnte.

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Vanillins benutzt Dieterich die schöne Farbenreaction des Aldehyds mit Pyrogallol

1) Helfenberger *Annalen* 1896, S. 103.

2) *Daselbst* 1896, S. 47.

3) *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin* 29, 143.

und Salzsäure. Zur Ausführung des Versuches werden 100 g des zu prüfenden Harzes mit 200 cc einer Mischung aus gleichen Theilen officineller Salzsäure und Wasser im Dampfbade erwärmt und noch heiss über ein mit frisch ausgeglühter Kohle beschicktes Filter filtrirt. Nach Wiederholung der Operation in der gleichen Weise bringt man das Filtrat nach dem Abfließen des Filters mit Salzsäure¹⁾ auf 400 cc und spült das Filter mit etwas Wasser nach. Die Flüssigkeit wird nun mit Alkohol auf 500 cc gebracht und 1 g Pyrogallol hinzugefügt. Erwärmt man diese farblose Mischung in einem offenen Kolben auf dem Dampfbade, so tritt nach Verlauf von etwa einer Stunde Rothfärbung auf, die je nach dem Gehalte an Vanillin an Intensität zunimmt. Auf dieselbe Weise bereitet man sich Vergleichsflüssigkeiten, indem man gewogene Mengen Vanillin in 400 cc obiger Salzsäurelösung löst und 100 cc Alkohol zufügt, in welchen 1 g Pyrogallol gelöst ist.

Diese Vergleichsflüssigkeiten werden im Dampfbade gleichfalls im offenen Kolben erwärmt, bis die höchste Farbenintensität eingetreten ist. Bei der grossen Verdünnung dauert der Eintritt der Färbung ein bis zwei Stunden²⁾. Man bringt nun die zu untersuchende Flüssigkeit und die Vergleichsflüssigkeit in möglichst hohe (unter einander völlig gleiche) Cylinder und stellt die Vergleiche in möglichst dünner Schicht und vor einem Bogen weissen Papiers an. Hat man die entsprechende Vergleichslösung gefunden, so entspricht ihr Gehalt an Vanillin direct Procenten, da 100 g der Droge verwendet wurden. Dieterich fand nach dieser Methode im Perubalsam 0,275 %, im Styrax 0,15 % und in der Benzoë 0,30 % Vanillin.

Diese colorimetrische Methode gibt nach den Erfahrungen des Verfassers etwas zu hohe Werthe, da die salzsauren Auszüge trotz der Filtration über Kohle etwas Extractivstoff enthalten und — wenn auch nur gering — gelblich gefärbt erscheinen. Diese Farbe wird dann beim Vergleichen mit den Vanillinlösungen bekannten Gehaltes mit als vom Vanillin und Pyrogallol stammend in Rechnung gezogen.

Benzoë. Unter den Benzoësorten ist die Siam-Benzoë am meisten geschätzt und wird vom deutschen Arzneibuch zur Bereitung pharmaceutischer Präparate vorgeschrieben. Die Angaben, welche das deutsche

1) Ueber die Concentration der Salzsäure liegt keine Angabe vor.

2) Es ist nöthig, sowohl die zu analysirende Flüssigkeit als auch die Vergleichslösungen einige Stunden im Dampfbade zu lassen, damit der höchste Grad der Rothfärbung eintritt.

Arzneibuch über die Prüfung der Droge macht, bedürfen sehr der Ergänzung, da sie sich nur auf gutes Aussehen, Löslichkeit in fünf Theilen Weingeist und einige Identitätsreactionen erstrecken. Beckurts und Brüche¹⁾ haben 5 Sorten von Siam-Benzoë, 5 Sumatra- und eine Palambang-Benzoë einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Zur Werthbestimmung einer Benzoë empfehlen die Verfasser die Bestimmung des specifischen Gewichtes, des in Weingeist unlöslichen Antheils, der Asche, der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl; schliesslich den Nachweis von Zimmtsäure. Die von den Verfassern erhaltenen Grenzzahlen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Handelssorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Aschenbestandtheile in Procenten	In Spiritus unlösliche Antheile in Procenten	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Siambenzoë	1,150	0,05	2,1	119	39	172	65
5 Sorten	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis
	1,171	1,04	5,0	167	60	211	90
Sumatrabenzoë	1,120	0,15	6,0	97	48	160	55
5 Sorten	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis
	1,154	0,60	8,0	132	65	188	60
Palambangbenzoë 1 Sorte	1,131	2,38	9,0	97	71	168	—

Zur Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen wurde das Harz im Extractionsapparate mit Weingeist ausgezogen, die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, hierauf wieder in Weingeist gelöst und diese Lösung zur Bestimmung der genannten Zahlen benutzt. Der Nachweis von Zimmtsäure wurde so ausgeführt, dass eine Messerspitze des gepulverten Harzes mit etwas Wasser und Soda erhitzt, filtrirt und das Filtrat mit Kaliumpermanganat erwärmt wurde. Der Zimmtsäurenachweis kann in den allermeisten Fällen dazu dienen die Siambenzoë von anderen Benzoësorten schnell zu unterscheiden, denn Siambenzoë enthält niemals Zimmtsäure; zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, dass Beckurts und Brüche unter 5 Sorten Sumatra-Benzoë eine fanden die frei von Zimmtsäure war, während die vier übrigen, wie auch die Palambang-Benzoë Zimmtsäure enthielten.

1) l. c.

E. Dieterich¹⁾ erhielt bei der Untersuchung von Siam- und Sumatra-Benzoe folgende Grenzzahlen:

	Siam-	Sumatra-Benzoe
Säurezahl	140,00	93,76—186,60
Esterzahl	35,00	29,40—170,80
Verseifungszahl	175,00	160,64—265,05
Jodzahl	106,95—132,11	82,50—103,43

K. Dieterich²⁾ hat für Sumatra-Benzoe folgende Grenzzahlen ermittelt:

In Weingeist von 90 % unlöslich	7,56— 9,76 %
Säurezahl	123,20—131,92
Esterzahl	70,90— 74,90
Verseifungszahl	198,10—207,62.

Ueber das Dammarharz liegt eine eingehende Abhandlung von G. Glimmann³⁾ vor, aus der ich hier jedoch nur die vom Verfasser ermittelte procentische Zusammensetzung des Harzes mittheilen kann; betreffs der Einzelheiten der Untersuchung muss ich auf das Original verweisen. Das Harz setzt sich aus folgenden Einzelbestandtheilen zusammen:

Dammarolsäure ($C_{56} H_{80} O_8$)	= 23,0 %
Wasser	= 2,5 »
Asche	= 3,5 »
Unreinigkeiten	= 8,0 »
α -Dammar-Resen, alkohollöslich	= 40,0 »
β -Dammar-Resen, alkoholunlöslich,	
löslich in Chloroform . . .	= 22,5 «
Verlust (äther. Oel, Bitterstoff)	= 0,5 «
	<hr/> 100,0.

Ueber den Nachweis von Kolophonium im Dammarharz hat Ed. Hirschsohn⁴⁾ Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass sich mittelst der Bestimmung der Säurezahl Verfälschungen des Harzes durch Kolophonium nicht mit Sicherheit nachweisen lassen.

Der Verfasser benutzt deshalb das Verhalten von Ammoniak gegen das gepulverte Harz. Kolophonium wird durch wässrige Ammoniak-

1) Erstes Decennium der Helfenberger Annalen 1897, S. 15.

2) Helfenberger Annalen 1896, S. 99.

3) Archiv d. Pharmacie **234**, 585.

4) Pharm. Zeitschr. f. Russland **31**, 609.

flüssigkeit ziemlich leicht aufgenommen, indem es eine opalisirende Lösung gibt, aus welcher das Harz mit einer Säure gefällt werden kann; gepulvertes Dammarharz gibt mit Ammoniak-Flüssigkeit geschüttelt einen gelblichen oder röthlichen Auszug, der beim Uebersättigen mit Säure entweder keine oder nur schwache Opalescenz zeigt.

Zur Ausführung der Versuche übergoss der Verfasser 2 g der gepulverten Mischung aus Dammarharz und Kolophonium mit 20 cc Ammoniakflüssigkeit (specifisches Gewicht 0,96), schüttelte gut durch, filtrirte nach viertel- oder halbstündigem Stehen die ammoniakalische Lösung durch ein doppeltes Filter und übersättigte das klare oder schwach opalisirende Filtrat mit Essigsäure. Bei einem Gehalt des Dammarharzes von 5 % Kolophonium scheiden sich einige Flocken aus, 10 % Kolophonium liefern schon eine starke Abscheidung, 20 % Kolophonium bewirken, dass die Reactionsflüssigkeit zu einer Gallerte erstarrt und sich nicht filtriren lässt; nach dem besprochenen Verfahren lässt sich somit ein Zusatz von 5 % Kolophonium zum Dammarharz erkennen.

E. Dieterich¹⁾ erhielt bei der Untersuchung von Dammarharz folgende Grenzzahlen:

Jodzahl = 89,57—192,36

In Alkohol von 96 % löslich = 79,10 %

Verlust bei 100° C. . . . = 0,85 »

Asche = 0,0 »

Die Säure- und Esterzahlen, nach bekannter Methode ermittelt, waren so sehr von einander abweichend, dass der Verfasser Bestimmungen nicht mehr ausgeführt hat.

K. Dieterich²⁾ hebt in einer Studie über Säurezahlen der Harze und Gummiharze hervor, dass nach neueren Forschungen eine grosse Anzahl Harze esterfrei ist und im Wesentlichen einen Gehalt an Harzsäuren (Oxysäuren) zeigt, die neben indifferenten Stoffen, Bitterstoff und ätherischem Oel, den Hauptbestandtheil ausmachen. Diese Harzsäuren³⁾ binden bei der Titration das Alkali erst allmählich, so dass nach vollendeter Titration eines solchen Resinolsäureharzes nach längerem Stehen wieder eine Entfärbung eintritt. Da nun bei diesen esterfreien Harzen, namentlich auf kaltem Wege, eine Zersetzung bei der Behand-

1) Erstes Decennium der Helfenberger Annalen 1897, S. 35.

2) Helfenberger Annalen 1896, S. 75.

3) Tschirch nennt sie Resinolsäuren.

lung mit Alkali nicht eintreten kann, so hat der Verfasser versucht zur vollständigen Bindung der Säure die Säurezahl durch Rücktitration zu bestimmen.

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt: Man übergiesst 1 g des Harzes mit 50 cc Petrolbenzin (specifisches Gewicht 0,700), zur Lösung fügt man 25 cc alkoholische Halb-Normal-Kalilauge und 25 cc wässrige Halb-Normal-Kalilauge hinzu und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur ruhig stehen. Alsdann werden je nach den Umständen 500 cc Wasser zugefügt oder nicht und mit Halb-Normal-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitrirt. Die Anzahl der gebundenen Cubikcentimeter Kalilauge geben mit 28 multiplicirt die Säurezahl. Von esterfreien Harzen hat der Verfasser in der angegebenen Weise Dammar, Kolophonium, Sandarac, Mastix und Guajakharz untersucht. Die Titration bei dem Dammarharz muss ohne Wasserzusatz geschehen, da die Harzseife durch Wasser zerlegt wird. Der Verfasser erhielt bei der Untersuchung von 11 Dammar-Sorten gut übereinstimmende Werthe, die zwischen 18,20 und 30,80 schwanken. Die Säurezahlen beim Dammar scheinen demnach nur zwischen 20 und 30 zu schwanken. Dammarpulver zeigt eine höhere Zahl, 36,40, weil die meisten Harzpulver mehr oder weniger verunreinigt sind. Verfälschungen mit Kolophonium erhöhen die Säurezahl.

Ueber das Guajakharz haben O. Döbner und E. Lücker¹⁾ eine sehr umfangreiche Arbeit veröffentlicht, aus der ich jedoch bei dem überwiegend theoretischen Interesse, welches die Versuche beanspruchen, nur die Zusammensetzung des Harzes mittheilen kann. Betreffs der Einzelheiten der Untersuchung muss ich auf das Original verweisen.

Das Harz zeigte folgende Zusammensetzung:

In Alkohol löslicher Theil, Extract	{	Guajakharzsäure	= 11,15 %
		Guajakonsäure	= 50,00 «
		Guajacinsäure (β -Harz)	= 11,75 «
		Remanenz	= 24,96 «
In Alkohol unlöslicher Theil . .	{	hiervon Asche 2,10 %	
		Gummi 9,64 «	
		Verlust	= 2,14 «
			<hr/> 100,00 %

¹⁾ Archiv d. Pharmacie **234**, 590.

Ed. Hirschsohn¹⁾ berichtet über die Erkennung von Kolophonium im Guajakharz. Die vierte Auflage der russischen Pharmakopöe schreibt zur Prüfung des Harzes auf Kolophonium vor aus der alkoholischen Lösung des zu prüfenden Guajakharzes das Harz durch Wasser zu fällen und das Ausgeschiedene mit Kalilauge zu schütteln, wobei sich Guajakharz vollkommen löst und eine klare Lösung gibt; bei Gegenwart von Kolophonium ist die Lösung trübe und es scheidet sich die Harzseife des Kolophoniums aus.

Nach den Beobachtungen des Verfassers kann man zur Untersuchung auch das gepulverte Harz direct mit Kalilauge behandeln. Zum Gelingen des Versuches ist es nöthig, eine reine Kalilauge von etwa 15 % zu verwenden; denn durch eine zu starke Kalilauge (z. B. 30 %) wird auch die Kaliverbindung des Guajakharzes abgeschieden, während durch eine zu dünne Lauge (5 %) die Harzseife des Kolophoniums nicht abgeschieden wird; ebenso macht die Gegenwart einer etwas grösseren Menge Natron die Reaction unsicher, da hierbei auch mit einem reinen Guajakharz eine trübe Lösung erhalten wird.

Zum Nachweise des Kolophoniums im Guajakharz verwendet der Verfasser auch eine verdünnte Kupferacetatlösung²⁾ (1 g Kupferacetat in 1000 cc Wasser), die Ausführung des Versuches geschieht in folgender Weise:

Das sehr fein zerriebene Guajakharz wird mit der vier- bis fünffachen Menge Petroläther einigemal gut durchgeschüttelt und das völlig farblose Filtrat³⁾ mit einem gleichen Volumen der wässerigen Kupferacetatlösung gut gemischt; es darf keine blaue oder blaugrüne Färbung des Petroläthers eintreten. Auf die angegebene Weise erhielt der Verfasser bei Gegenwart von 10 % Kolophonium im Guajakharz eine schöne grüne Färbung des Petroläthers; um geringere Mengen zu erkennen empfiehlt der Verfasser den Petrolätherauszug zu concentriren.

K. Dieterich⁴⁾ hat bei der Bestimmung der Säurezahl des Guajakharzes beobachtet, dass die stark gefärbte Harzlösung bei der directen Titration einen ungenauen Umschlag gibt und dass ausserdem die Guajakonsäure theilweise als Kalisalz ausfällt, so dass die nach dieser

1) Pharm. Zeitschr. f. Russland **34**, 513.

2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 542 (1897).

3) Eine Färbung des Petroläthers würde auf die Gegenwart irgend welcher fremden Harze deuten.

4) Helfenberger Annalen 1896, S. 78.

Methode erhaltenen Zahlen zu niedrig sind. Zur Feststellung der Säurezahl des Guajakharzes verfährt der Verfasser in folgender Weise:

1 g Guajakharz übergiesst man mit 25 cc alkoholischer und 25 cc wässriger Halb-Normal-Kalilauge und lässt die Mischung 24 Stunden stehen. Man fügt nun 500 cc Wasser zu und titriert unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit Halb-Normal-Schwefelsäure zurück. Der Verfasser erhielt nach dieser Methode als Säurezahl 89,60. Kremel¹⁾ erhielt bei der directen Titration Säurezahlen, die von 23 bis 44 schwanken, die aber augenscheinlich zu niedrig sind.

Ueber das Palmendrachenenblut hat K. Dieterich²⁾ unter Leitung Tschirch's eine eingehende Untersuchung ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten. Das Palmendrachenenblut (von *Daemonorops Draco*, Java und Sumatra) enthält ausser pflanzlichen Rückständen sechs Körper, die vom Verfasser isolirt und beschrieben³⁾ sind.

1. Dracoalban $C_{20}H_{40}O_4$. Ein weisses indifferentes Harz, welches weder Alkohol-, Ester-, Keton-, Aldehyd-, Säure- noch Laktonnatur zeigte. Tschirch wählte den Namen Dracoalban, weil der Körper sich ähnlich dem aus der Guttapercha isolirten Alban verhielt.⁴⁾ Das Dracoalban fällt aus der ätherischen Lösung des Drachenblutes durch reichlichen Zusatz von Alkohol.
2. Dracoresen $C_{26}H_{44}O_2$. Ein zweites indifferentes Harz, welches dem Panaxresen aus *Oppopanax*⁵⁾ ähnelt und deshalb von Tschirch als Dracoresen bezeichnet wurde. Auch bei diesem Körper gelang es dem Verfasser nicht Alkoholgruppen, Keton-, Aldehyd-, Säure- oder Esternatur nachzuweisen. Das Dracoresen ist ein gelbliches amorphes Pulver und lässt sich nach Entfernen des Dracoalbans dem Drachenblut durch Petroläther quantitativ entziehen.
3. Rothes Harz (Estergemeinge). Die Hauptmenge des Drachenblutes besteht aus rothem Harz. Bei der wässrigen Verseifung ergibt dasselbe Benzoesäure, Dracoresitannol, Acetophenon; bei der alkoholischen Verseifung dagegen kein Acetophenon, aber Essigsäure, Benzoesäure und Dracoresitannol. Es muss auf Grund dieser Resultate und auf Grund quantitativer Bestimmungen auf die

1) Helfenberger Annalen 1896, S. 78.

2) Dasselbst 1896, S. 53.

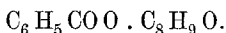
3) Betreffs der Einzelheiten muss ich auf das Original verweisen.

4) Tschirch und Oesterle über Guttapercha, Arch. d. Pharmacie 1892.

5) Tschirch und Baur, Archiv d. Pharmacie 1895.

Anwesenheit einer Ketonsäure, wie die Acetessigsäure, geschlossen werden, welche Keton- und Säurespaltung erleiden kann. Neben dieser Ketonsäure findet sich als Hauptmenge ein Benzoësäure-Ester und zwar derjenige des Dracoresitannols.

4. Das reine rothe Harz besteht demnach in geringen Mengen aus Benzoylessigsäuredracoresitannolester $C_6H_5COCH_2COOC_8H_9O$ und zum grössten Theil aus Benzoësäuredracoresitannolester



5. Aetherunlösliches Harz. Der Verfasser erhielt dasselbe aus den Rückständen durch heissen Alkohol und Eingiessen in Aether. Es ist nur in geringer Menge im Drachenblut vorhanden.
6. Phlobaphene finden sich gleichfalls nur in geringer Menge im Drachenblut. Sie zeigen die charakteristischen Gerbstoffreactionen mit Eisenoxyd- und Oxydulsalzen.

Der Verfasser gibt für die Zusammensetzung des Palmendrachenblutes folgende procentische Zusammensetzung an:

Dracoalban	=	2,50 %
Dracoresen	=	13,58 «
Benzoësäureester	}	= 56,86 «
Benzoylessigsäureester		
Aetherunlösliches Harz	=	0,33 «
Phlobaphene . . .	=	0,03 «
Rückstände	=	18,40 «
Asche	=	8,30 «
		100,00 %

Das Drachenblut gehört nach den Beobachtungen des Verfassers zu den schwer verseifbaren Harzen; da das Harz freie Säuren nicht enthält, so kann es nur Verseifungszahlen liefern. Zur Bestimmung der Verseifungszahl wandte K. Dieterich¹⁾ die kalte und fractionirte Verseifung an; die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zweimal je 1 g des Harzes wurden in 2 Flaschen mit je 25 cc alkoholischer Halbnormal-Kalilauge übergossen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die eine Probe wurde mit Wasser verdünnt und mit Halbnormal-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator zurücktitrirt; diese Zahl bezeichnet der Verfasser als »Harzzahl«. Die andere Probe wurde nach 24 Stunden noch mit 25 cc wässriger

¹⁾ Helfenberger Annalen 1896, S. 67.

Halbnormal-Kalilauge versetzt und weitere 24 Stunden bei Seite gestellt; die alsdann unter den oben angegebenen Bedingungen bewerkstelligte Rücktitration mit Schwefelsäure ergibt die »perfecte Verseifungszahl.« Der Verfasser erhielt folgende in ziemlich engen Grenzen schwankende Werthe:

	Harzzahl	Verseifungszahl
Drachenblut aus Sokolora . . . =	78,40—81,20	92,40—95,20
« in Bast aus Sumatra =	78,40—79,80	86,80—89,60
« in massa I . . . =	117,60—119,00	123,20
« « II . . . =	95,20—98,00	102,20—105,00

Die schlechten Sorten »in massa« zeigen weit höhere Verseifungszahlen als die anderen. Vielleicht liegt bei diesen ein Gehalt an fremden Harzen oder eine Verfälschung mit Kolophonium vor.

Kolophonium. Die Untersuchung des Kolophoniums erstreckt sich meistens auf seine äusseren Eigenschaften; liefert ein grösseres Stück klaren hellen Bruch und ist das Harz zerreiblich, so ist damit die Güte der Droge erwiesen; die beste Sorte ist Kolophonium flavum; Kolophonium rubrum und Kolophonium fuscum sind minderwerthige Waaren. Beckurts und Brüche¹⁾ haben, da das Kolophonium seines geringen Preises wegen sehr häufig als Verfälschungsmittel von werthvollen Balsamen und Harzen benutzt wird, eine eingehende Untersuchung verschiedener Handelssorten unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes, der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl vorgenommen. Die Verfasser erhielten folgende Grenzwerte:

	Kolophon. rubrum	album	flavum	fuscum
Specifisches Gewicht bei 15° C.	1,068—1,072	1,068	1,067	1,081
Säurezahl	173—186	180	185	181
Esterzahl	0—12	0	0	0
Verseifungszahl	179—193	180	185	181
Jodzahl	114—120	189	109	113

Nach K. Dieterich²⁾ enthält das Kolophonium keine Ester und kann demnach nur Säurezahlen liefern. Zur Bestimmung der Säurezahl übergiesst der Verfasser 1 g des Harzes mit 25 cc alkoholischer Halb-

¹⁾ Archiv d. Pharmacie **230**, 87.

²⁾ Helfenberger Annalen 1896, S. 76.

normal-Kalilauge, lässt 2 Stunden stehen und titirt mit Halbnormal-Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indicator zurück. Wasserzusatz ist zu vermeiden, da derselbe zersetzend auf die Harzseife wirkt. Dieterich erhielt nach seiner Methode Säurezahlen, die zwischen 160 bis 170 schwanken. Das specifische Gewicht bei 15° C. von 19 untersuchten Kolophoniumsorten schwankt von 1,071—1,084.

In einer sehr ausführlichen Abhandlung berichtet Nicolai Kromer¹⁾ über die chemische Untersuchung des Harzes der echten Jalape. Der Verfasser hat auf Veranlassung von G. Dragendorff eine Neubearbeitung dieses Gegenstandes aufgenommen, da die früheren Forscher, namentlich Kayser²⁾, Sandrock²⁾ und Mayer³⁾ von einander abweichende Resultate bei ihren Untersuchungen erhalten haben. Kromer hat den in Aether unlöslichen Theil des Jalapenharzes untersucht und für diesen den von Mayer vorgeschlagenen Namen Convolvulin beibehalten. Zur Darstellung des Convolvulins wurde das reine Jalapenharz fein gepulvert, mit heissem Wasser so lange behandelt, bis dieses ungefärbt blieb und keine saure Reaction mehr zeigte. Das Harz wurde alsdann bei gelinder Wärme getrocknet, einige Male mit Aether behandelt, der braun gefärbte Rückstand schliesslich in Alkohol gelöst und, um Farb- und Gerbstoffe zu entfernen, so lange mit Bleiessig versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit Alkohol von 90 Volumprocent so lange ausgewaschen, bis der ablaufende Alkohol beim Mischen mit Wasser keine Trübung mehr gab. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit und das gesammelte Schwefelblei mit siedendem Alkohol ausgewaschen. Aus der weingeistigen Lösung wurde der Alkohol durch Destillation entfernt und das zurückbleibende Convolvulin nochmals mit heissem Wasser gewaschen; es hinterblieb als weisse Masse, die sich zu seidenglänzenden Fäden ausziehen liess. Um den Körper völlig rein zu erhalten, wurde er aus alkoholischer Lösung noch einige Male durch Aether gefällt; zuletzt wurde das Convolvulin in Alkohol gelöst und der Alkohol durch freiwillige Verdunstung entfernt. Der Rückstand stellt eine in dünner Schicht vollkommen amorphe Masse dar, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben liess und hierbei stark elektrisch wurde. Das Convolvulin ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, un-

1) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland **33**, 1.

2) Berl. Jahrb. 1825, XXVII, 1 und 41.

3) Annal. d. Chem. u. Pharm. **91**, 125.

löslich in Aether und Petroläther. Die weingeistige Lösung reagirt gegen Lackmus neutral, durch Aether und Wasser wird die Lösung getrübt, indem sich das Glykosid ausscheidet.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Convolvulin roth bis braunroth, bei längerer Einwirkung treten dunkel gefärbte Zersetzungsproducte auf. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure bedingen gleichfalls Färbungen. Ammoniakflüssigkeit, Alkalien und Alkalicarbonate zerstören das Molecül des Convolvulins. Die alkoholische Lösung wird durch Silbernitrat nicht getrübt. Bei 100° C. getrocknet ist das Convolvulin schwach gelb gefärbt; auf dem Platinblech erhitzt verbrennt es ohne Rückstand. Es schmilzt bei 140—148° C. Eine concentrirte alkoholische Lösung scheidet bei — 25° C. keine festen Bestandtheile ab. Das Convolvulin ist stickstofffrei.

Die Resultate seiner umfangreichen Untersuchung fasst Kromer in folgenden Sätzen zusammen:

»Das Convolvulin ist als ein gemischtes Säureanhydrid aufzufassen, da es durch Baryhydrat oder Alkalien in zwei Säuren zerlegt wird.

Die Annahme, dass Convolvulin durch Behandlung mit Basen unter Wasseraufnahme nur Convolvulinsäure liefere, kann nicht aufrecht erhalten werden; es entstehen durch Alkalien aus Convolvulin Methyläthyllessigsäure und Convolvulinsäure.

Die Convolvulinsäure ist eine einbasische Säure und liefert neutrale und basische Salze, sie besitzt aber auch die Eigenschaft Convolvulin aufzunehmen.

Convolvulinsäure zerfällt bei der Hydrolyse in Convolvulinolsäure und eine Glykose.

Convolvulinolsäure ist eine einbasische Säure, welche mit der Jalapinolsäure, respective Scammonolsäure, isomer ist und die durch concentrirte Schwefelsäure keine Färbung erleidet.

Das Convolvulinol Mayer's konnte bei der Hydrolyse der Convolvulinsäure nicht beobachtet werden und ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine ungereinigte Convolvulinolsäure.«

M. Hoehnel¹⁾ hat das Jalapenharz gleichfalls einer eingehenden Untersuchung unterworfen, und zwar hat der Verfasser, da die in Betracht kommenden Körper nicht krystallisiren, sondern sich nur durch die Wahl des Lösungsmittels reinigen lassen, möglichst verschiedene

1) Archiv d. Pharmacie 234, 683.

Derivate dargestellt und die Analysenresultate mit einander verglichen. Ich kann hier nur einen kurzen Ueberblick geben über die Resultate, welche die interessante Arbeit lieferte, und muss betreffs der Einzelheiten auf das Original verweisen.

Auf Grund seiner verschiedenen Derivate gibt der Verfasser dem Convolvulin die Formel $C_{54}H_{96}O_{27}$. Das Convolvulin liefert beim Behandeln mit Basen drei Säuren; dieser Process lässt sich im Hinblick auf die relativen Mengen, welche bei dieser Reaction entstehen, nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken. Im Gegensatz zu Taverne hat der Verfasser nachgewiesen, dass stets dieselben Körper von einheitlicher Zusammensetzung entstehen.

Die in Aether unlösliche Convolvulinsäure ist einbasisch; auf Grund der Derivate und Spaltungsproducte gibt der Verfasser der Verbindung die Formel $C_{45}H_{80}O_{28}$.

Die zweite entstehende Glykosidsäure ist die Purginsäure, der die Formel $C_{25}H_{46}O_{12}$ zukommt.

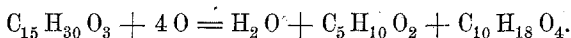
Die dritte bei der Einwirkung von Basen auf Convolvulin entstehende Säure wurde als Methyläthylelessigsäure erkannt und durch verschiedene Salze und ihr optisches Verhalten als solche charakterisirt.

Bei der hydrolytischen Spaltung der Purginsäure wurden eine nicht krystallisirende Hexose und zwei Säuren erhalten. Eine ungesättigte flüssige, die Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ und die Oxylaurinsäure $C_{11}H_{22}(OH)(COOH)$. Der Nachweis einer Hydroxylgruppe gelang dem Verfasser dadurch, dass er das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Benzol ersetzen konnte und so eine Monobenzoyloxylaurinsäure erhielt.

Entgegen der Ansicht von Kromer, dass die Convolvulinsäure bei der Spaltung eine zweite Säure liefert, deren Baryumsalz in Wasser löslich ist, konnte der Verfasser nur eine Säure von der Formel $C_{15}H_{30}O_3$ nachweisen. Der Verfasser kann sich weiterhin der Ansicht von Kromer nicht anschliessen, dass die bei der Spaltung entstehende Fettsäure isomer mit der Jalapinolsäure ist und dass ihr die Formel $C_{16}H_{30}O_3$ zukommt; nach der Ansicht des Verfassers hat Kromer eine unreine Säure in Händen gehabt. Hoehnel schliesst sich der Ansicht Taverne's an, wonach diese Fettsäure Oxyptadecylsäure $C_{14}H_{28}(OH)COOH$ ist.

Bei der Oxydation der Säure $C_{15}H_{30}O_3$ erhielt der Verfasser sowohl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat als auch mit Salpetersäure dieselben Zersetzungsproducte, nämlich Ipomsäure, isomer mit der Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$, und eine Valeriansäure, welche wahrscheinlich Methyl-

äthyllessigsäure ist. Die Oxydation verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Beckurts und Brüche¹⁾ haben 7 Jalapenharze untersucht. Das deutsche Arzneibuch verlangt, dass das nach der angegebenen Vorschrift dargestellte Jalapenharz in Weingeist leicht und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, dass es ferner, mit 5 Theilen Aetzammon in einem verschlossenen Gefässe erwärmt, eine Lösung gibt, die beim Erkalten nicht gallertartig (Kolophonium) erstarrt und beim Eindampfen einen bis auf geringe Harzmengen in Wasser löslichen Rückstand hinterlässt. Beim Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure soll nur eine schwache Trübung eintreten. Als Verfälschungsmittel des Jalapenharzes sind bislang beobachtet worden: Aloë, Guajakharz, Myrrhe, Tolubalsam, Schellack, mineralische Substanzen, das Harz aus den Jalapenstengeln und andere Stoffe. Nach Ansicht der Verfasser lässt sich mit den vom deutschen Arzneibuch gegebenen Normen nicht in allen Fällen eine Werthbestimmung des Jalapenharzes ausführen. Die Verfasser haben deshalb auch das von Hager angegebene Verfahren, welches auf der Bestimmung der Löslichkeit in weingeistfreiem Chloroform und dem Verhalten des mittelst Chloroforms extrahirten Harzes zu kalter und kochender Natriumcarbonatlösung beruht, geprüft und ausserdem noch die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen bestimmt.

Aus der mehr oder weniger starken Gelbfärbung des Schwefelkohlenstoffs, welches auf Jalapenharz eingewirkt hat, ergab sich, dass das Verhalten des Jalapenharzes zu diesem kein indifferentes ist. In Aetzammon waren die Harze meist nur unvollkommen löslich. Gegenüber den Hager'schen Prüfungsmethoden zeigten sämtliche Harze ein normales Verhalten. Es soll nämlich der in weingeistfreiem Chloroform lösliche Antheil höchstens 6 % betragen, und der sowohl mit kalter, wie mit heisser Natriumcarbonatlösung aus den in Chloroform unlöslichen Antheilen bereitete Auszug ungefärbt, oder doch fast ungefärbt bleiben; gelbe, gelbgrüne oder violette Färbung würde Aloë, Schellack, Guajakharz, Gummigutti, Kolophonium oder Coloquintenharz anzeigen.

Die von den Verfassern erhaltenen Zahlen bewegen sich in folgenden Grenzen:

1) Archiv d. Pharmacie 230, 89.

Specifisches Gewicht bei 15° C.	= 1,143—1,151
Löslich in alkoholfreiem Chloroform =	3,5—6,3 %
Säurezahl	= 11,0—27,0
Esterzahl	= 109,0—126,0
Verseifungszahl	= 125,0—140,0

Die Mittheilungen über die Untersuchung der Harze werden in einem der nächsten Hefte beendet werden.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Bayerlein.

Zur Ermittlung von Petroleum bei vermutheter Brandstiftung geben A. Robertson und L. van Itallie¹⁾ ein Verfahren an, welches sich nicht wesentlich von dem von P. Mecke²⁾ an dieser Stelle mitgetheilten unterscheidet und daher hier nur erwähnt werden kann.

Gerichtliche Blutuntersuchung. Ueber das forensisch wichtige Verhalten von Blutflecken bei verschiedenen hoher Temperatur hat Kuniyosi Katayama³⁾ Versuche angestellt, welche ergaben, dass die getrocknete Blutmasse durch hohe Hitze, welcher sie zum Beispiel beim Bügeln ausgesetzt ist, ihre Löslichkeit verändert und für gewisse Lösungsmittel dieselbe gänzlich verliert.

Die einzelnen Versuche ergaben folgende Resultate:

Bis auf 100° eine Stunde lang erhitzte Blutmasse blieb in Wasser, kalt gesättigter Boraxlösung, concentrirter Cyankaliumlösung, Ammoniak, verdünnter Natronlauge, schwefelsäurehaltigem Alkohol und in Eisessig sehr gut löslich.

Nach einstündigem Erhitzen auf 120° hatte die Blutmasse ihre Löslichkeit in Wasser verloren, sie löste sich nur wenig in Borax- und Cyankaliumlösung, etwas mehr in Ammoniak und schwefelsäurehaltigem Alkohol und am meisten in verdünnter Natronlauge und Eisessig.

Bis 140°, respective 180° erhitzte Blutmasse war nur noch wenig löslich in Ammoniak, dagegen noch ziemlich leicht löslich in verdünnter

1) Apotheker-Zeitung **9**, 181; durch Chemiker-Zeitung **18**, R. 71.

2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 550.

3) Vierteljahresschrift für gerichtl. Medicin und öffentl. San.-Wesen **49**, 296; durch Chemisches Centralblatt **40**, I, 39.