Ueber die Constitution des Scammoniumharzes; von *H. Spirgatis*.

Das Scammonium *), welches bereits von Hippokrates empfohlen **) und von späteren Aerzten sogar als eines der vorzüglichsten Heilmittel gepriesen worden ist ***), blieb seiner chemischen Natur nach bis vor nicht langer Zeit so gut wie unbekannt.

Erst Johnston führte im Jahr 1839 bei Gelegenheit einer größeren Arbeit über die Constitution der Harze auch einige Elementaranalysen des Scammoniums aus †) und ob- schon er aus bald zu erörternden Gründen keine absolut genauen Resultate erzielte, so gebührt ihm doch das Ver- dienst, mittelst dieser Analysen nachgewiesen zu haben, daß das Scammonium sich durch hohen Sauerstoffgehalt von den meisten anderen Harzen unterscheidet. Auch machte bereits Johnston darauf aufmerksam, daß dasselbe sowohl in der Zusammensetzung, wie auch in seinem übrigen Verhalten viel Analogie mit dem Jalappenharz zeige ††).

*) Das Scammonium soll bekanntlich aus dem an der Luft erhär- teten Milchsafte der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L., einer im Orient einheimischen Pflanze, bestehen. Der Name ist grie- chischen Ursprungs (*Σκαμνία*). Die Araber nennen diese Drogue: Mahmudah, welches Wort laudabile sc. medicamentum bedeutet.

**) De victus ratione in acutis 401.

***) Matthioli commentarii 1263.

†) Philosophical Transactions. Part. II. 1839. p. 342.

††) Nur insofern irrte Johnston, als er, wie Kaiser nachge- wiesen hat, das Harz der sogenannten knolligen Jalappe (*Con- volvulus Schiedeana* Zucc.) zu untersuchen glaubte, während er das Harz der stängeligen Jalappe (*Convolvulus orizabensis* Pell.) analysirte.

Als deshalb Kayser's Versuche über das Harz der sogenannten knolligen Jalappe (*Convolvulus Schiedeanus* Zucc.) erschienen *), welche bewiesen, daß der in Aether unlösliche Theil dieses Körpers eine gepaarte Zuckerverbindung sei, und als die Untersuchungen Mayer's über denselben Gegenstand folgten, welche die Beobachtungen Kayser's wesentlich berichtigten und beträchtlich erweiterten **), so lag die Vermuthung nahe, daß das Scammoniumharz, welches überdies aus derselben Pflanzenfamilie stammt, eine ähnliche Constitution besitze.

Ich unternahm daher schon vor mehreren Jahren eine Untersuchung dieses Körpers, welche bald zeigte, daß meine Vermuthung keine irrige gewesen ***). Vielfache Abhaltungen hinderten mich bis dahin an der Fortsetzung dieser Arbeit.

Einige Zeit nachher, nämlich im Anfang des Jahres 1857, erschien eine Abhandlung von Hagentorn über die Convolvulaceenharze †), welche zwar eigentlich nur die pharmacologische Seite behandelte, die aber meine Beobachtungen insofern bestätigte, als sie ebenfalls das Scammonium für ein Glucosid erklärte.

Am Ende desselben Jahres endlich veröffentlichte Herr Professor Keller eine Untersuchung über die näheren Bestandtheile des Scammoniums ††) und zwei Jahre später eine zweite Abhandlung über denselben Gegenstand †††). Herr

*) Diese Annalen LI, 81.

**) Daselbst LXXXIII, 121.

***) Bulletin d. k. Bayr. Akademie der Wissenschaften 13, S. 106; Buchner's Rep. III, 23 und VII, 1.

†) Pharmacologische Untersuchungen einiger Convolvulaceenharze. Dorpat.

††) Diese Annalen CIV, 63.

†††) Daselbst CIX, 209.

Keller nimmt ebenfalls an, daß dieser Körper zu den Glucosiden gehöre; aber die Ansichten dieses Chemikers über die Zusammensetzung des Harzes, sowie über Natur und Constitution seiner Zerlegungsproducte weichen wesentlich von den meinigen ab.

Noch haben Thorel, Dublanc und Bull *) einige Versuche über das Scammonium veröffentlicht. Diese Versuche sind jedoch nur qualitativer Natur und beziehen sich vorzüglich auf die Mittel, dasselbe von anderen Harzen zu unterscheiden, mit welchen es verfälscht werden könnte.

Scammoniumharz.

Ich habe das rohe Scammonium aus drei Quellen bezogen. Einen Theil durch die Ostermeyer'sche Drogueriehandlung in München über Triest, einen zweiten durch Gehe in Dresden und einen dritten durch die Oster'sche Handlung in Königsberg aus London. Sämmtliche Sorten kamen darin überein, daß sie grünlich-aschgraue, bestäubte, nur auf dem Bruche ein wenig glänzende, undurchsichtige, leichte trockene Stücke bildeten von scharfem Geschmack und brodartigem Geruch, Mit Wasser zusammengerieben eine Emulsion bildend, in Alkohol theilweise klar löslich. Sie schmolzen im Platinlöffel leicht und vollkommen, und verbrannten mit Hinterlassung eines weißpulverigen Rückstandes und unter Verbreitung eines eigenthümlichen, etwas brenzlichen Geruches. Sie ließen sich leicht zu einem hellaschgrauen Pulver zerreiben. Die erste Sorte enthielt 71 pC. Harz, die zweite 65 pC, und die dritte 73 pC.

Um reines Harz darzustellen wurde die rohe Droge gröblich gepulvert und mehrmals mit kaltem Alkohol ausge-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. Dec. 1852, 446.

zogen. Die erhaltenen bräunlichen Auszüge wurden vereinigt, mit Wasser verdünnt, bis Trübung eintrat, mit Knochenkohle behandelt, bis sie farblos geworden, filtrirt und der Alkohol zum größten Theil abgezogen. Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser vermischt und im Wasserbade erhitzt, bis der Weingeist verdunstet und alles Harz ausgeschieden war. Das ausgeschiedene Harz wurde hierauf im Wasserbade längere Zeit, bis vier Wochen, mit heißem Wasser behandelt und dann zur Trockene gebracht. Die ersten Waschwasser zeigten stark saure Reaction. Dasjenige Scammonium, welches ich durch die Ostermeyer'sche Handlung in München erhalten hatte, löste ich dann in reinem Aether und dampfte diese Lösung zur Trockene.

Ich habe eben bemerkt, daß die ersten Waschwasser sauer reagirten. Diese saure Reaction rührt von einer flüchtigen, das rohe Harz verunreinigenden Säure her, wahrscheinlich Butter- oder Baldriansäure, welche man aus dem Wasser isoliren kann, indem man dasselbe mit Natron eindampft und hierauf mit Phosphorsäure destillirt. Wahrscheinlich veranlaßt diese flüchtige Säure den eigenthümlichen Geruch des rohen Scammoniums, welchen ich mit brodartig bezeichnet habe. Uebrigens ist diese Säure, wie das auch Mayer beim Harz der stängeligen Jalappe (*Convolvulus orizabensis* Pell.) *) beobachtet hat, in dem rohen Harz nur zum Theil in freiem Zustande vorhanden; denn hat man das Harz nicht allzulange gewaschen, so ist es zwar geruchlos geworden, behandelt man es dann aber mit starken Basen und übersättigt die erhaltene Lösung mit Schwefel- oder Salzsäure, so erscheint der Geruch wieder. Möglich ist es, daß diese flüchtige Säure, wie Keller meint, dem Harz

*) Diese Annalen XCV, 130.

theilweise in der Form eines Aldehyds anhängt. Jedenfalls aber ist es irrig, anzunehmen, dieser Aldehyd gehöre zu den Spaltungsproducten des Scammoniums, denn durch sehr langes Waschen mit Wasser erhält man ein Harz, dessen Lösung in starken Basen farblos ist und bei der Uebersättigung mit Mineralsäuren kaum noch einen Geruch wahrnehmen läßt.

Das auf eben beschriebene Weise dargestellte Harz ist amorph, vollkommen farblos und durchscheinend; in feinzertheiltem Zustande stellt es ein weißes Pulver dar. Es ist geruch- und geschmacklos. Enthält es Wasser, so ist es unter 100° weich und zu dünnen, seidenglänzenden Fäden ausziehbar. Das bei 100° getrocknete Harz erweicht bei etwa 123°, schmilzt bei ungefähr 150° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit und beginnt sich in stärkerer Hitze zu zersetzen, indem es sich bräunt und einen eigenthümlich brenzlichen, prickelnden Geruch entwickelt, welcher an den erlöschender Räucherkerzchen erinnert. Auf Platinblech erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit heller rufsender Flamme unter Entwicklung des schon beschriebenen Geruchs und unter Zurücklassung einer glänzenden schwarzen Kohle, welche endlich auch verschwindet, ohne eine Spur Asche zu hinterlassen.

Das reine Scammoniumharz ist in Alkohol in jedem Verhältnifs löslich; diese Lösung reagirt schwach sauer und wird durch Wasser weisflockig gefällt. Ebenfalls sehr leicht löslich ist es in Aether, Benzol, Chloroform, schwerer in Steinöl und Terpentinöl. Bull giebt an, dafs das Scammoniumharz sich nicht in Terpentinöl löse und will dasselbe dadurch vom Colophonium unterscheiden. Das Scammoniumharz löst sich aber in Terpentinöl nur schwer, keineswegs ist es darin unlöslich. In Wasser ist es kaum löslich.

Es ist schon angedeutet worden, dafs das Harz in starken Basen, wie Kali, Natron, Ammoniak oder Baryt löslich ist. Uebersättigt man diese Lösung aber mit Säuren, so wird es nicht wieder ausgeschieden. Es hat sich durch die Einwirkung der Basen in einen neuen Körper verwandelt, von welchem weiter unten gesprochen werden soll.

Unreines Harz färbt sich beim Eintragen in die vorgenannten Basen, namentlich in Kali, tiefgelb und liefert dann beim Erhitzen eine tief rothgelbe Lösung, während sich grünlichgraue Flocken ausscheiden.

Ganz ebenso verhält sich eine alkoholische Harzlösung gegen die genannten Agentien; auch sie läfst, falls das Harz rein war, beim Behandeln mit Kali, Natron, Ammoniak oder Barytwasser keine Ausscheidung dunkeler Flocken wahrnehmen und nachheriger Zusatz von Säuren bringt auch in ihr keinen Niederschlag zuwege. Gelbfärbung tritt natürlich in diesem Falle, namentlich bei Anwendung von Kalihydrat, unter allen Umständen ein und zwar durch Einwirkung des Kali's auf den Alkohol.

Kohlensaures Kali und Natron lösen das Harz ebenfalls vollkommen auf, aber erst in der Siedehitze. Auch in dieser Lösung erzeugen Säuren keine Niederschläge.

Essigsäure löst das Scammoniumharz in der Wärme ziemlich leicht und ohne Zersetzung auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte allmählig; letztere Lösung färbt sich sehr bald, gerade wie die des Jalappenharzes in concentrirter Schwefelsäure, amaranthroth und geht endlich in's Braune, dann Schwarze über. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein brauner talgartiger Körper ab, während die Flüssigkeit die Gegenwart von Zucker erkennen läßt; die Schwefelsäure hat eine Spaltung des Harzes bewirkt, aber zu concentrirte Säure bringt leicht

weitere Zersetzungen zuwege. Dieselbe Spaltung wie die Schwefelsäure bewirken auch Salz- und Salpetersäure.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Harzes nur wenig Salpetersäure, so bleibt die Flüssigkeit längere Zeit unverändert. Der Guajactinctur hingegen ertheilt Salpetersäure eine tief grüne Farbe, welche alsbald in's Braune und Gelbe übergeht. Durch diese Reaction läßt sich, wie Bull gezeigt hat, eine Verfälschung des Scammoniumharzes mit Guajacharz nachweisen.

Alkoholische Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd, Bleizucker und Bleiessig erzeugen in reiner Scammoniumtinctur keine Niederschläge.

Auch salpetersaures Silberoxyd und Eisenchlorid lassen das Scammoniumharz unverändert, während sie Guajacharz blau färben.

Eine Verfälschung des Scammoniumharzes mit officinellem Jalappenharze (Conv. Schiedeanus Zucc.) würde sich leicht dadurch entdecken lassen, daß Aether das Scammoniumharz in allen Verhältnissen auflöst, während Jalappenharz in Aether fast unlöslich ist.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben :

1)	0,3526	Grm.	0,7303	CO ₂	und	0,2519	HO
2)	0,3466	"	0,7185	"	"	0,2441	"
3)	0,3341	"	0,6903	"	"	0,2353	"
4)	0,2913	"	0,6055	"	"	0,2098	"
5)	0,2815	"	0,5814	"	"	0,2053	"
6)	0,3675	"	0,758	"	"	0,2600	"
7)	0,2373	"	0,4925	"	"	0,1713	"
8)	0,3025	"	0,6297	"	"	0,2237	" *)

*) Zu den Verbrennungen 1 bis 5 diente Harz aus Triest, zu 6 und 7 Harz aus Dresden, zu 8 Harz aus London. 1 bis 5 wurden mit chromsaurem Bleioxyd und zweifach - chromsaurem Kali ausgeführt, 6 und 7 im Sauerstoffstrom im Schiffchen, 8 im Sauerstoffstrom, während die Substanz mit Kupferoxyd gemischt war,

	1.	2.	3.	4.
C	56,49	56,51	56,39	56,69
H	7,93	7,83	7,83	8,00
O	35,58	35,66	35,78	35,31
	100,00	100,00	100,00	100,00
	5.	6.	7.	8.
C	56,33	56,25	56,60	56,77
H	8,10	7,86	8,02	8,22
O	35,57	35,89	35,38	35,01
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Mittel der Analysen :

C 56,50

H 7,97

O 35,53

100,00.

Keller fand als Mittel von zwei Verbrennungen des Scammoniumharzes :

C 56,65

H 8,39

O 34,96

100,00.

Man sieht, diese Zahlen stimmen ungefähr mit den meinen, aber meine Zahlen stimmen noch genauer mit denjenigen, welche Mayer als Mittel von 7 Verbrennungen des Jalappins, des Harzes von *Convulvulus orizabensis* Pell., erhielt. *) Diese Mittelzahlen sind :

C 56,52

H 8,18

O 35,30

100,00.

Mayer berechnete aus diesen Zahlen die Formel :

*) Diese Annalen XCV, 134.

	Aeq.	berechnet	
C	68	408	56,66
H	56	56	7,77
O	32	256	35,57.

Johnston erhielt, wenn seine Resultate auf die jetzige Aequivalentzahl des Kohlenstoffs umgerechnet werden, aus Harz :

	48 St. bei 250° F. erhitzt	12 St. bei 260° F. erhitzt	Mehrere Stunden geschmolzen	Bei 350° F. geschmolzen
C	54,17	55,09	54,07	54,41
H	7,78	7,84	7,71	7,64
O	38,05	37,07	38,22	37,95
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Verbrennungen konnten indessen keine genauen Resultate liefern. Einmal nämlich verarbeitete Johnston unreines Harz. Er zog das Scammonium mit kaltem Alkohol aus und dampfte zur Trockene ein, wodurch er ein blafsgelbes, undurchsichtiges Product erhielt, welches ohne weitere Reinigung der Verbrennung unterworfen wurde. Ferner führte Johnston seine Analysen mit Kupferoxyd allein aus und diese Methode ist bekanntlich nicht geeignet, bei der Verbrennung kohlenstoffreicher Körper genaue Zahlen zu geben. Hierzu kommt noch, daß das Harz bei den angegebenen Temperaturen getrocknet und geschmolzen war, mithin wohl partielle Zersetzung erlitten haben mußte.

Scammonsäure.

Es ist schon erwähnt worden, daß das Scammoniumharz sich in Kali, Natron, Ammoniak, Barytwasser auflöst und daß, wenn man zu dieser Lösung Säuren setzt, das Harz nicht wieder ausgeschieden wird. Dasselbe ist also durch die Behandlung mit Basen auf eine ähnliche Weise wie die beiden Jalappenharze in einen neuen, in Wasser löslichen Körper verwandelt worden.

Um diesen Körper, welcher die Eigenschaften einer Säure besitzt, zu isoliren, wurde folgender Weg eingeschlagen : Scammoniumharz wurde mit Ueberschuß von Barytwasser im Wasserbade erwärmt, bis es aufgelöst war und Säure in dieser Lösung keine Fällung mehr bewirkte. Die Auflösung erfolgt sehr schnell und ohne daß man nöthig hat, die Flüssigkeit bis zum Kochen zu erhitzen. Aus der erhaltenen Lösung wurde der Baryt mittelst Schwefelsäure gefällt und zwar mit der Vorsicht, daß nur ein geringer Ueberschuß von Schwefelsäure angewendet wurde. Hierbei entwickelt sich wieder der schon erwähnte, an Buttersäure erinnernde Geruch. Der kleine Ueberschuß von Schwefelsäure wurde aus der Flüssigkeit durch frisch bereitetes, aufgeschlämmtes Bleioxydhydrat entfernt, dann wurde filtrirt und aus dem Filtrat das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt. Man erhält auf diese Weise eine farblose, sauer reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche. Als diese Flüssigkeit in einer Retorte mehrmals unter Erneuerung des verdampfenden Wassers bis zum Syrup eingedickt wurde, verlor sie allen Geruch, während der riechende Körper, gerade wie bei Mayer's Untersuchung des Jalappins, in das Destillat übergegangen war. Dieses Destillat bildete eine trübe Flüssigkeit von stark saurer Reaction und lieferte mit kohlensaurem Natron abgedampft und hierauf mit Phosphorsäure destillirt etwa eine halbe Drachme einer flüchtigen, ähnlich wie Butter- oder Baldriansäure riechenden Säure, welche auf der milchigen, mit überdestillirten wässerigen Flüssigkeit schwamm. — Ich habe diese Säure, welche, wie schon erwähnt, eine bloße Verunreinigung ist, nicht weiter untersucht.

Aus dem geruchlosen Destillationsrückstand schied sich beim Erkalten eine weisflockige Substanz in nicht sehr bedeuten-

der Menge aus, welche unter dem Mikroskop als dünne, farblose, zu Büscheln vereinte Nadeln erscheint.

Diese Substanz wurde von der Flüssigkeit durch ein Filter getrennt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, hierauf in reinem Aether gelöst und filtrirt. Durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung wurde eine schneeweiße, körnig-krystallinische Masse erhalten, welche einen etwas scharfen Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch nach Sassafras-Holz besaß, der jedoch beim Umkrystallisiren aus wässerigem Weingeist vollständig verschwand. Zwischen den Fingern erweicht dieser Körper und fühlt sich fettig an. Auf Papier bringt er einen Fettfleck hervor. In Weingeist und Aether ist er leicht löslich. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. In einer Proberöhre erhitzt schmilzt er und zersetzt sich dann unter Zurücklassung einer unbedeutenden Menge Kohle und unter Verbreitung eines Geruchs, welcher Augen und Nase heftig angreifend ganz dem Geruche ähnlich ist, welchen man bei der trockenen Destillation des Glycerins und sämmtlicher Süßfette erhält. Er verbrennt mit heller Flamme.

0,3015 Grm. dieses im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Körpers gaben 0,7825 CO₂ und 0,3130 HO.

C	70,78
H	11,54
O	17,68
<hr/>	
	100,00.

Dieser Körper scheint seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach identisch zu sein mit derjenigen Substanz, welche sich, wie später besprochen werden soll, neben Zucker bildet, wenn Scammoniumharz oder die durch Einwirkung von Basen aus diesem entstandene Säure mit Säuren behandelt werden.

Uebrigens erhält man nur Spuren dieser Substanz und der flüchtigen Säure, wenn man zur Darstellung der Scammonsäure möglichst reines Harz anwendet.

Wenn die Flüssigkeit, aus welcher sich jene kleine Menge des eben beschriebenen fettartigen Körpers ausgeschieden hat, in Folge des öfteren Eindampfens bräunlich gefärbt ist, so behandelt man sie mit Kohle und dampft hierauf im Wasserbade zur Trockene. Man erhält dann eine glänzende, amorphe, durchscheinende, spröde, gelblich gefärbte Masse, welche dem ursprünglichen Harze ähnlich sieht. Sie zieht mit großer Begierde Feuchtigkeit an, hat einen säuerlich kratzenden, hinterher bitterlichen Geschmack und keinen Geruch. Auch mit starken Basen gekocht und dann mit Säuren übersättigt zeigt sie keine Spur von Geruch. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, schwieriger in Aether; die Lösungen reagiren stark sauer. Aus den kohlensauren Salzen der Alkalien vermag dieser Körper die Kohlensäure auszutreiben. Ueber 100° erhitzt erweicht er, schmilzt dann und zersetzt sich bei einer Temperatur von etwa 130°. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt er mit heller, rufsender Flamme. Uebrigens ist er durchaus zuckerfrei.

Die wässrige Lösung dieser Substanz wird weder durch neutrale Metalloxydsalze, noch durch alkalische Erdsalze getrübt, aber mit Bleiessig giebt sie eine weiße flockige, sehr voluminöse Fällung.

Ich habe diesen aus dem Scammonium durch Einwirkung von Basen entstehenden Körper, welcher alle Eigenschaften einer Säure besitzt, Scammonsäure genannt. Keller hat ihm, der Nomenclatur Mayer's folgend, den Namen Scammoninsäure beigelegt.

Die Scammonsäure wurde bei einer Temperatur von 100° im trockenen Luftstrom erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr

stattfand, und hierauf im Porcellanschiffchen unter Zuleitung von Sauerstoff der Elementaranalyse unterworfen.

1)	0,4239	Grm. lieferten	0,8486	CO ₂ und	0,3035	HO
2)	0,4147	"	"	0,8303	"	" 0,3073 "
3)	0,3476	"	"	0,6963	"	" 0,2565 "
4)	0,4327	"	"	0,8646	"	" 0,3177 "

	1.	2.	3.	4.
C	54,60	54,61	54,66	54,49
H	7,96	8,32	8,20	8,16
O	37,44	37,07	37,14	37,35
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Mittel der Analysen :

C	54,59
H	8,16
O	37,25

100,00.

Man sieht, die Scammonsäure hat genau dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie die Jalappinsäure, für welche Mayer als Mittel von 6 Analysen die Zahlen :

C	54,38
H	8,34
O	37,28

100,00

fand, aus welchen er die Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$, 3 HO ableitete.

	Aeq.	berechnet	
C	68	408	54,62
H	59	59	7,89
O	35	280	37,49.

Gerade wie das Jalappin bei seiner Umwandlung in Jalappinsäure hat also auch das Scammoniumharz bei seinem Uebergang in Scammonsäure 3 Aequivalente Wasser aufgenommen.

Keller hat diese Verbindung nicht analysirt, da sie ihm wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften und ihrer gro-

fsen Neigung sich zu zersetzen keine genauen Resultate zu versprechen schien.

Scammonsäure Salze. — Den Verbindungen der Scammonsäure ist wenig Gewicht beizulegen und zwar aus denselben Gründen, welche in dieser Beziehung für die Jalappinsäure gelten. Einmal nämlich sind auch alle scammonsäuren Salze amorph, dann aber ist die Scammonsäure ebenfalls eine mehrbasische Säure und bildet als solche leicht Gemenge mehrerer Salze. Um sie indessen auch in ihren Verbindungen mit der Jalappinsäure zu identificiren, stellte ich auf zwei Wegen diejenige Barytverbindung meiner Säure dar, von welcher Mayer bezüglich der Jalappinsäure sagt, daß sie stets von constanter Zusammensetzung erhalten werde, sobald man großen Ueberschuß von Baryt anwendet.

I. Ich löste reines Harz in Ueberschuß von siedendem Barytwasser, liefs längere Zeit kochen und leitete dann in die stark alkalisch reagirende und immer noch siedende Flüssigkeit Kohlensäure, bis sie neutral geworden war; hierauf wurde filtrirt und eingedampft. Das angewendete Harz war aus demjenigen Scammonium dargestellt, welches ich aus München bezogen hatte.

II. Gleiche Theile Scammoniumharz und Barythydrat wurden zusammengerieben und die trockene Masse im Luftbade erhitzt, bis sie geschmolzen war. Ich erhielt eine halbe Stunde bei dieser Temperatur, löste dann in Wasser, behandelte die stark alkalische Flüssigkeit wieder heifs mit Kohlensäure, filtrirte und dampfte ein. Zu dieser Darstellung diente Harz aus London.

Das Salz stellt in beiden Fällen eine gelbliche, amorphe Masse dar, welche bei 100° getrocknet sich leicht pulvern läßt. Das Pulver besitzt eine weisse Farbe, einen bitterlichen Geschmack und ist geruchlos, in Wasser und Wein-

geist löslich, auf Platinblech erhitzt schmelzend und dann mit leuchtender, rufsender Flamme verbrennend.

Dasselbe wurde bei 100° im Luftbade getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali verbrannt.

1)	0,9088	Grm. lieferten	1,4136	CO ₂ und	0,4942	HO
2)	0,2792	"	"	0,4300	"	0,1545 "
3)	0,7377	"	"	1,1344	"	0,4057 "
4)	0,4741	"	"	0,7348	"	0,2540 "
5)	0,5257	"	"	0,8227	"	0,2792 "
6)	0,8303	"	"	0,2595	BaO, CO ₂	
7)	1,1130	"	"	0,3461	"	
8)	0,7441	"	"	0,2327	"	
9)	1,7685	"	"	0,5503 *)	"	

	1.	2.	3.	4.	
C	42,42	42,00	41,94	42,27	
H	6,04	6,15	6,11	5,91	
O	—	—	—	—	
BaO	—	—	—	—	
	5.	6.	7.	8.	9.
C	42,68	—	—	—	—
H	5,90	—	—	—	—
O	—	—	—	—	—
BaO	—	24,27	24,15	24,29	24,17

Mittel der Analysen :

C	42,26
H	6,02
O	27,50
BaO	24,22

100,00.

Fast genau dieselben Zahlen erhielt Mayer für diejenige Verbindung des Baryts mit der Jalappinsäure, welche auf ähnliche Weise dargestellt war. Er fand nämlich :

*) Zu den Analysen 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 wurde Salz der ersten Darstellung verwandt, zu den Analysen 5 und 9 Salz der zweiten Darstellung.

C	42,08
H	5,99
O	27,78
BaO	24,15

und berechnete daraus die Formel : $C_{68}H_{56}O_{32}$, 3 BaO.

	Aeq.	berechnet	
C	68	408	42,97
H	56	56	5,88
O	32	256	26,98
BaO	3	229,5	24,17.

Keller hat ein Bleisalz der Scammoninsäure dargestellt und analysirt. Er fand dafür die Zahlen :

C	34,55
H	5,23
O	26,86
PbO	33,86

100,00

und berechnete daraus die Formel : $C_{76}H_{64}O_{43}$, 4 PbO.

	Aeq.	berechnet	
C	76	456	34,77
H	64	64	4,88
O	43	344	26,29
PbO	4	446,4	34,06.

Diese eine, noch dazu mit einer Bleiverbindung angestellte Analyse, nahm Keller an, berechtige ihn zu dem Schluß, daß das wasserfreie Harz unter Aufnahme von 11 Aequivalenten Sauerstoff in eine Säure übergehe, welche 4 Aequivalente Base sättige, sonach noch 4 Wasser mehr besitze! *)

Die Spaltung.

Es ist schon oben erwähnt worden, daß das Scammoniumharz durch Einwirkung starker Säuren, wie Schwefel-

*) Diese Annalen CIV, 70.

oder Salzsäure in Zucker und einen talgartigen Körper gespalten wird. Auch die Scammonsäure erfährt durch Einwirkung der genannten Agentien dieselbe Zerlegung. Ich habe diese Spaltung behufs Reindarstellung des talgartigen Körpers auf zweierlei Weise bewerkstelligt. *)

I. Scammonsäure wurde in Wasser gelöst, die Lösung erhitzt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit und es schieden sich gelblich gefärbte, öltartige Tropfen aus, welche theils zu Boden sanken, theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwammen. Als ich die Flüssigkeit erkalten liefs, verwandelten sich die öltartigen Tropfen in eine gelblich gefärbte, fettartige Masse. Um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, wurde die Digestion mit Schwefelsäure im Wasserbade etwa 14 Tage lang fortgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der fettartige Körper auf einem Filtrum gesammelt, mit heifsem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigte, dann in Aether gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Durch freiwilliges Verdunsten des Aethers erhielt ich eine weifse, körnig krystallinische Masse, welche, wie schon erwähnt, ganz dieselben Eigenschaften zeigte, wie jener Körper, welcher sich beim Verdampfen der Scammonsäure freiwillig ausgeschieden hatte.

Ich habe diesen Körper, welcher saure Eigenschaften besitzt, *Scammonolsäure* genannt, Keller hat ihm denselben Namen beigelegt.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Scammonolsäure ausgeschieden hatte, wurde, um die Schwefelsäure zu entfernen, mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Bleioxyd geschüttelt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und aus dem

*) Zu Spaltung I diente Scammonsäure aus Triester Harz, zu II Harz aus London.

Filtrat das gelöste Blei mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wurde stark eingedampft und erkalten gelassen, wobei sich noch ein wenig Scammonolsäure ausschied. Letztere entfernte ich durch Schütteln mit Aether und dampfte dann wieder ein.

Ich erhielt eine durchscheinende, gelblich-bräunliche, syrupdicke Flüssigkeit von süßem Geschmack, mit Wasser und Alkohol mischbar. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelte sie den Geruch nach Caramel. Als die Lösung mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd erwärmt wurde, wurde das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt. Mit Hefe in Berührung gebracht trat die geistige Gährung ein. Als ein Theil dieses Syrups mehrere Monate lang bei Seite gestellt blieb, krystallisirte er in blumenkohlartig gruppirten Blättchen.

Diese Reactionen dürften genügen, um zu beweisen, daß die untersuchte Substanz aus Zucker (Glucose) bestand.

Wird diese Spaltung mit reiner Scammonsäure ausgeführt, so kann kein anderes Spaltungsproduct außer Scammonolsäure und Zucker wahrgenommen werden.

II. Barytwasser wurde zum Kochen erhitzt, reines Harz eingetragen und diese Mischung so lange der Hitze des Wasserbades ausgesetzt, bis vollkommene Lösung eingetreten war und eine Probe der filtrirten Flüssigkeit weder durch Verdünnung mit Wasser, noch durch Uebersättigung mit Salzsäure getrübt wurde. Dann wurde filtrirt, das Filtrat mit ungefähr einem Drittheil seines Volumens rauchender Salzsäure versetzt und der Ruhe überlassen. Nach etwa zwanzig Stunden begann die Flüssigkeit trübe zu werden, schied Flocken aus und war nach etwa zehn Tagen in einen dicken weißen Brei verwandelt, welcher unter dem Mikroskop die Gestalt zusammengehäufter, sehr feiner weißer Fäden annahm. Die ausgeschiedene Masse wurde auf ein Filter gegeben, mit kaltem Wasser abgewaschen, in heißem umge-

schmolzen, und vier- bis fünfmal aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt.

Die auf diese Weise dargestellte Scammonolsäure bildet blendend weiße, schon mit bloßem Auge erkennbare Büschel von Nadeln, welche bei 300facher Vergrößerung die Gestalt dünner (wahrscheinlich vierseitiger) Säulen annehmen. Geruchlos, von kratzendem Geschmack, in Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösungen reagiren sauer. Die Scammonolsäure schmilzt bei 64 bis 65° C., erzeugt auf Papier Fettflecke, erstarrt bei 60° und bildet dann eine spröde, harte, krystallinische Masse. Im Platintiegel erhitzt zersetzt sie sich unter Verbreitung eines weissen, Augen und Nase heftig angreifenden Rauches und mit Hinterlassung einer kleinen Menge sehr leicht ohne Spur von Asche verbrennlicher Kohle.

Von bei 100° im Luftbade getrockneter Substanz gaben im Sauerstoffstrom verbrannt :

1)	0,2990 Grm.	0,7784 CO ₂	und	0,3115 HO
2)	0,2447 "	0,6375 "	"	0,2571 "
3)	0,3206 "	0,8330 "	"	0,3327 "

Von im Vacuum getrockneter Substanz gaben mit Kupferoxyd gemischt und unter Zuleitung von Sauerstoff verbrannt :

4)	0,3238 Grm.	0,8439 CO ₂	und	0,3290 HO
5)	0,3580 "	0,9288 "	"	0,3694 " *)

	1.	2.	3.	4.	5.
C	71,00	71,05	70,86	71,08	70,76
H	11,58	11,68	11,53	11,29	11,46
O	17,42	17,28	17,61	17,63	17,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

*) Die zu den Verbrennungen 1 bis 3 angewendete Substanz war nach Nr. I dargestellt, die zu den Verbrennungen 4 und 5 nach Nr. II.

Mittel der Analysen :

C	70,95
H	11,51
O	17,54
<hr/>	
	100,00.

Diese Zahlen zeigen die größte Uebereinstimmung mit denjenigen, welche Mayer bei der Analyse der Jalappinolsäure erhielt; Mayer fand als Mittel von 6 Verbrennungen :

C	71,01
H	11,45
O	17,54

und berechnete aus diesen Zahlen die Formel $C_{32}H_{30}O_6$:

	Aeq.	berechnet	
C	32	192	71,11
H	30	30	11,11
O	6	48	17,78.

Auch die Eigenschaften der Scammonolsäure stimmen durchaus mit denen der Jalappinolsäure überein.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß Mayer nur in dem Falle Jalappinsäure als directes Spaltungsproduct erhielt, wenn er sich der Einwirkung schmelzender Alkalien bediente. Bei Anwendung von Säuren hingegen gewann er zunächst Jalappinol, eine Verbindung, welche im Uebrigen der Jalappinolsäure sehr ähnlich, sich von derselben durch schwächer saure Reaction und Mehrgehalt von 1 Atom Wasser unterscheidet. Behandelt man jedoch dieses Jalappinol mit starken Basen, so verbindet es sich mit denselben, und wird es aus dieser Verbindung wieder abgeschieden, so enthält es nun ein Atom Wasser weniger als vorher. Es ist in Jalappinolsäure verwandelt.

Macht man die Scammonolsäure aus ihren Salzen frei, so zeigt sie dieselbe Zusammensetzung wie vorher. Ich zersetzte in Wasser suspendirten scammonolsauren Baryt, dessen

Darstellung später mitgetheilt werden soll, mit Salzsäure, und reinigte die ausgeschiedene Säure wie gewöhnlich durch Waschen und Umschmelzen mit Wasser und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol.

- 1) 0,1793 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz lieferten mit Kupferoxyd gemischt und unter Zuleitung von Sauerstoff verbrannt 0,4688 CO₂ und 0,1833 HO.
- 2) 0,2715 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und zweifach-chromsaurem Kali verbrannt 0,7074 CO₂ und 0,2814 HO.

	1.	2.
C	71,31	71,06
H	11,37	11,52
O	17,32	17,42
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die Verbrennungen, welche Keller mit diesem Körper anstellte, ergaben als Mittel von drei Analysen :

C	70,01
H	12,00
O	17,99
	<hr/> 100,00.

Er berechnet hieraus die Formel C₃₆H₃₆O₇.

	Aeq.	berechnet	
C	36	216	70,13
H	36	36	11,68
O	7	56	18,19.

Scammonolsaure Salze. — *Scammonolsaures Natron* erhält man, wenn man Scammonolsäure und Natronhydrat in kochendem Wasser löst. Die Lösung verwandelt sich beim Erkalten in einen krystallinischen Brei. Man preßt die Mutterlauge ab und krystallisirt fünf- bis sechsmal aus heißem Wasser um. Das scammonolsaure Natron bildet Büschel feiner blendend-weißer Nadeln. In wenig heißem Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löslich, welche bei Zusatz

von mehr Wasser klar wird und vollkommen neutral reagirt. Die Lösung wird durch Baryt-, Kalk-, Silber-, Kupfer- und Eisensalze gefällt. Ebenfalls in Alkohol löslich. Beim Erhitzen im Platintiegel zeigt das Salz dieselben Eigenschaften wie die freie Scammonolsäure, nur läßt es natürlich Asche zurück.

0,4572 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0788 kohlen-saures Natron, entsprechend 10,08 pC. Natron.

Das scammonolsaure Natron ist somit nach der Formel $C_{32}H_{29}O_5$, NaO zusammengesetzt, welche 10,62 pC. Natron verlangt. Mayer hat dieses Salz nicht dargestellt.

Das scammonolsaure Kali wird wie das scammonolsaure Natron erhalten; auch besitzt es ähnliche Eigenschaften. Bei 60 facher Vergrößerung bildet es spießige Krystalle, bisweilen unter Winkeln von 90° zusammengestellt.

Das scammonolsaure Ammoniak ist schwierig in neutralem Zustande in fester Form zu erhalten, da eine Lösung von Scammonolsäure in Ammoniak selbst bei vorsichtigem Abdampfen im Wasserbade fortwährend Ammoniak verliert und man somit stets über den Zeitpunkt ungewiß ist, wo das Abdampfen unterbrochen werden muß. Das scammonolsaure Ammoniak bildet bei 300 facher Vergrößerung strahlige, aus feinen Nadeln bestehende Büschel. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Scammonolsaure Baryterde. — I. Scammonolsäure wurde in Weingeist gelöst und die erhaltene Lösung mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die kochende Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure behandelt und der niedergeschlagene kohlen-saure Baryt abfiltrirt. Beim Erkalten des Filtrats schied sich der scammonolsaure Baryt als krystallinischer Brei aus. Die Krystallmasse wurde zwischen Papier geprefst und durch mehrmaliges Auflösen in Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt.

II. Eine kochende weingeistige Lösung von Scammonolsäure wurde in heißes Barytwasser gegossen, wobei anfänglich ein starker Niederschlag entstand, der sich bei fortgesetztem Kochen wieder löste. Aus der siedend filtrirten Flüssigkeit setzte sich das Salz beim Erkalten schnell in krystallinischer Form ab und wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist gereinigt.

Der scammonolsaure Baryt bildet weisse, sehr fein verfilzte Nadeln. In Wasser fast unlöslich, leichter löslich in kochendem Weingeist.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali ausgeführt.

Von bei 100° im Luftbade getrockneter Substanz lieferten:

1)	0,1649 Grm.	0,3421 CO ₂	und 0,1387 HO.
2)	0,1626 "	0,3389 "	" " 0,1285 "
3)	0,6431 "	1,3375 "	" " 0,5128 "
4)	0,2476 "	0,0705 BaO,	CO ₂
5)	0,1785 "	0,0619 BaO,	SO ₃
6)	0,4201 "	0,1230 BaO,	CO ₂
7)	0,5614 "	0,1631 "	*)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	56,58	56,84	56,72	—	—	—	—
H	9,35	8,78	8,86	—	—	—	—
O	—	—	—	—	—	—	—
BaO	—	—	—	22,12	22,76	22,74	22,56

Mittel der Analysen:

C	56,71
H	9,00
O	11,74
BaO	22,55

100,00.

*) Die Analysen 1, 4 und 5 wurden mit Salz der ersten Darstellung, die Analysen 2, 3, 6 und 7 mit Salz der zweiten Darstellung unternommen.

Fast dieselben Zahlen erhielt Mayer bei seiner Analyse des jalappinolsauren Baryts; die Mittelzahlen von 6 Analysen sind :

C	56,50
H	8,92
O	12,18
BaO	22,40.

Er berechnete hieraus die Formel $C_{32}H_{29}O_5$, BaO :

	Aeq.	berechnet	
C	32	192	56,88
H	29	29	8,59
O	5	40	11,87
BaO	1	76,5	22,66.

Keller aber erhielt bei der Analyse dieses Salzes folgende Zahlen für den Baryt : 32,92; 33,33; 33,39 und bei einer zweiten Darstellung 20,54 pC.

Scammonolsaures Bleioxyd wurde dargestellt durch Fällung einer mit wenig Ammoniak versetzten weingeistigen Lösung von Scammonolsäure mittelst neutralen essigsäuren Bleioxyds. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit verdünntem Weingeist und zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Das Salz bildet eine weißse, pulverige, unkrySTALLINISCHE, ballende Masse, welche in höherer Temperatur zusammensintert. In Wasser und Weingeist sehr wenig löslich.

- 1) 0,3011 Grm. bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0,0903 PbO
 2) 0,4122 " " " " " " 0,1228 "

	1.	2.
PbO	29,99	29,79

Mayer erhielt bei seiner Analyse des jalappinolsauren Bleioxyds 29,85 und 29,77 pC. Bleioxyd. Er berechnet aus diesen Daten die Formel $C_{32}H_{29}O_5$, PbO.

	Aeq.	berechnet
C	32	—
H	29	—
O	5	—
PbO	1	29,84.

Früher hatte ich die Bleiverbindung durch Fällung einer Bleizuckerlösung mit scammonolsaurem Ammoniak dargestellt und dabei, wahrscheinlich in Folge von Ammoniaküberschuß, 30,80 pC. PbO erhalten.

Scammonolsaures Kupferoxyd erhält man rein, wenn man eine heiße wässrige Auflösung von scammonolsaurem Natron mit einer heißen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt. Das Salz fällt als ein voluminöser grünlich-blauer Niederschlag zu Boden, welcher abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Es bildet ein hellblaugrünes, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinendes Pulver, welches in höherer Temperatur zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit schmilzt.

1) 0,1466 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0195 CuO.

2) 0,1487 " " " " " " " 0,0196 "

	1.	2.
CuO	13,30	13,18.

Das Salz ist somit nach der Formel : $C_{32}H_{29}O_5$, CuO zusammengesetzt, welche 13,20 pC. CuO verlangt.

Mayer gewann das Kupfersalz durch Fällung einer schwach alkalisch reagirenden Lösung des Ammoniaksalzes mit essigsäurem Kupferoxyd, wobei er in Folge des Ueberschusses an Ammoniak ein basisches Salz erhielt.

Scammonolsaures Aethyloxyd entsteht, wenn man durch eine kochende Lösung von Scammonolsäure in absolutem Alkohol trocknes salzsaures Gas leitet. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich die Verbindung in Form eines gelblichen Oels ab, welches nach einigen Stunden fest wird. Man wäscht die Masse mit kaltem Alkohol, löst sie in kochendem, und versetzt diese Lösung tropfenweise mit einer verdünnten kochenden Lösung von kohlen-saurem Natron. Die Aethyloxydverbindung scheidet sich wieder in Form eines Oels aus, welches behufs seiner Reinigung wiederholt in kochendem

Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt wird.

Der Scammonolsäure-Aether krystallisirt in flachen Tafeln und Streifen, bei welchen die langen parallelen Ränder gegen die kurzen unter Winkeln von 100 bis 125° geneigt sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 32,5° C.

Dieselbe Verbindung erhält man auch aus Scammoniumharz, wenn man dasselbe in Alkohol löst und in diese Lösung Salzsäuregas einleitet. Verdünnt man nach etwa acht Tagen mit Wasser, so scheidet sich der Aether aus, während die Flüssigkeit die Gegenwart von Zucker erkennen läßt.

Auch entsteht diese Verbindung neben Zucker, wenn eine alkoholische Harzlösung einige Stunden im Wasserbade mit starker Salzsäure erhitzt wird.

Es gaben, mit Kupferoxyd gemischt und unter Zuleitung von Sauerstoff verbrannt :

- 1) 0,1896 Grm. 0,5039 CO₂ und 0,1984 HO.
- 2) 0,1404 " 0,3713 " " 0,1481 "
- 3) 0,1944 " 0,5173 " " 0,2028 " *)

	1.	2.	3.
C	72,48	72,13	72,57
H	11,63	11,72	11,59
O	15,89	16,15	15,84
	100,00	100,00	100,00.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel :

	Aeq.	berechnet		Mittel der Analysen
C	36	216	72,48	72,39
H	34	34	11,41	11,65
O	6	48	16,11	15,96.

*) Die zu Verbrennung 1 angewendete Substanz war aus Scammonolsäure dargestellt, die zu 2 und 3 aus Harz.

Wenn man Scammonolsäure der Einwirkung von Salpetersäure aussetzt, so entsteht eine Säure, welche sich sowohl hinsichtlich ihrer Eigenschaften, als auch ihrer Zusammensetzung mit jener Säure übereinstimmend zeigt, welche Mayer erhielt, als er auf gleiche Weise mit seinen Glucosiden, Glucosidsäuren, oder den mit Zucker gepaarten fetten Säuren verfuhr. Mayer nannte diese Säure Ipomsäure. Ich behandelte Scammonolsäure, ganz wie es Mayer gethan, mit Salpetersäure von 1,30 sp. Gew. und erhielt nach dem Wegdampfen der Salpetersäure beim Erkalten eine feste krystallinische Masse, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. In dem Waschwasser war Kleesäure mit Sicherheit nachzuweisen. Die ausgewaschene Masse wurde mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Sie stellt in reinem Zustande eine weißse, flockige, leichte Substanz dar, welche bei 300facher Vergrößerung concentrische Nadeln, bisweilen jedoch auch Schuppen bildet. Mayer hat ebenfalls diese beiden Formen beobachtet. Von saurem Geschmack, geruchlos. In kochendem Wasser leicht löslich, schwierig in kaltem; die Lösung reagirt sauer. Ebenfalls leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt die Säure in Dendritenform. Sie schmilzt im Mittel von drei Versuchen bei $104,5^{\circ}$ zu einem farblosen Oel, welches auf Wasser schwimmt. Im sublimirten Zustande besteht sie bei 300facher Vergrößerung aus Stäbchen und Blättchen. Erhitzt man sie in einer trockenen Proberöhre, so verflüchtigt sie sich mit weißem, Augen und Nase angreifendem Rauche.

Das Kalisalz ist leicht löslich. Das Barytsalz, welches man durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum erhält, ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; eben so das Kalksalz. Kupfersalze fällen das Ammoniaksalz blaugrün,

Silber- und Bleisalze weifs, Eisenchlorid röthlich und Platinchlorid gelb.

0,2743 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,6010 CO₂ und 0,2217 HO, entsprechend 59,75 pC. C und 8,98 pC. H.

Aehnliche Zahlen fand Mayer :

	1.	2.	3. *)	4.	5. **)
C	59,27	59,67	59,38	59,10	59,30
H	8,94	9,10	8,98	9,00	8,94.

Leider gebrach es mir an Material zur Ausführung mehrerer Verbrennungen.

Vergleichen wir die Resultate dieser Arbeit über das Scammonium mit denjenigen, welche Mayer bei seiner Untersuchung des Jalappins erhielt, so ergiebt sich in Beziehung auf Eigenschaften und Zusammensetzung sowohl dieser beiden Körper, als auch der daraus abgeleiteten Verbindungen eine solche Uebereinstimmung, dafs ihre Identität zur höchsten Wahrscheinlichkeit wird. Nur ein Umstand verhindert mich, dieselbe für unzweifelhaft zu erklären, der nämlich, dafs das Scammonium bei der Spaltung mittelst Säuren unmittelbar Scammonolsäure liefert, während Mayer bei gleicher Behandlung des Jalappins zunächst Jalappinol gewann und nur in dem Falle Jalappinolsäure als directes Spaltungsproduct, sobald er schmelzende Alkalien einwirken liefs. Bedenkt man indessen, dafs Jalappinol und Jalappinolsäure sich einzig durch den Wassergehalt unterscheiden, welcher vielleicht von Zufälligkeiten abhängig ist, so dürfte diesem Umstande kein bedeutendes Gewicht beizulegen sein.

*) Diese Annalen LXXXIII, 176.

**) Daselbst XCV, 160.

Jedenfalls kann der Spaltungsproceß des Scammoniumharzes gerade wie der des Jalappins durch die Formel :

erklärt werden.

Was nun die *erste* Abhandlung des Herrn Prof. Keller betrifft, welche, obgleich sie durch die zweite in vielen Punkten negirt wird, doch aus dem Grunde nicht mit Stillschweigen übergangen werden durfte, weil sie letzterer in mancher Beziehung zur Ergänzung dient, so ist ihrer schon, wo es nöthig war, Erwähnung geschehen, und ich erlaube mir hier nur noch zuzufügen, wie Keller in dieser Abhandlung beweist, daß die flüchtige Säure, welche beim Kochen alkalischer Harzlösungen mit Mineralsäuren frei wird und die er für ein Spaltungsproduct hält, Buttersäure sei. Den Spaltungsproceß versinnlicht Keller durch folgende Formel :

$\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{O}_{32} + 4 \text{HO} + 11 \text{O} = 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}) + \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + 4 (\text{C}_2\text{O}_3) + \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_7$
setzt jedoch hinzu, daß die Auffindung der Kleesäure ihm bis dahin nicht gelungen sei.

Seine *zweite* Abhandlung beginnt Keller mit der Erklärung, wiederholte Untersuchungen des Scammoniums hätten ihn zu dem Resultate geführt, daß die in der ersten Abhandlung beschriebenen Zersetzungsproducte keine reinen Substanzen waren, und daß er nun im Stande sei, andere, durch bessere Spaltungsmethoden erhaltene, an deren Stelle zu setzen.

Diese neuen Spaltungsmethoden, welche Keller anwandte, bestehen darin, daß er alkalische Harzlösungen mit Ueberschuß von concentrirten Mineralsäuren behandelt, und daß er ferner eben solche Harzlösungen durch Kalihydrat zerlegt.

Man sieht, die erste dieser Spaltungsmethoden ist keine andere, als die alte Kayser'sche, welche schon Mayer aus dem Grade verwarf, weil sie fast unvermeidlich weitere Umwandlungen der anfänglich gebildeten Spaltungsproducte

bewirkt. Und überdies wandte Keller diese Methode in einer der extremsten Formen an. Er setzte nämlich concentrirte Harzlösungen acht Tage lang der Einwirkung eines gleichen Volumens englischer Schwefelsäure aus. Ich habe mehrmals dasselbe gethan, aber stets schon wenige Sekunden nach dem Zusatz der Säure eine undurchsichtige, total schwarze Flüssigkeit erhalten, und wenn ich dann nach acht Tagen mit Wasser verdünnte und stehen liefs, so schieden sich schwarze, humusartige, schmierige Massen aus.

Auch wenn reine Scammonolsäure in eben angegebener Weise mit Schwefelsäure behandelt wurde, verwandelte sie sich in ein Product von ähnlicher Farbe und Consistenz.

Freilich bemerkt Keller, dafs man an Stelle der Schwefelsäure auch trockenes Salzsäuregas anwenden könne. Allein ich habe schon gezeigt, dafs auch Salzsäure in diesem Falle nicht das einfache Spaltungsproduct, nämlich freie Scammonolsäure, liefert, sondern letztere bereits in Verbindung mit Aethyloxyd. Uebrigens geht aus der Abhandlung Keller's hervor, dafs er sich allein der Schwefelsäure bediente *).

Die zweite Art der Zerlegung mittelst Kalihydrat dient Herrn Keller hauptsächlich nur dazu, sich gröfsere Mengen von Material für die Untersuchung der flüchtigen Säure (Valeriansäure) zu verschaffen.

Durch diese neuen Spaltungsmethoden, nimmt nun Keller an, zerfalle das Harz in ein *indifferentes* Product, ferner in einen *Aldehyd* oder einen den Aldehyden nahe stehenden Körper und in ein *Kohlenhydrat*, und da ihm, wenn er die Formeln dieser drei Verbindungen addirt, zu seiner Formel des Harzes noch die Atomgruppe $C_2H_2O_2$ fehlt, so vermuthet Herr Keller, dafs auch *Ameisensäure* oder deren

*) Diese Annalen CIX, 213.

Aldehyd in dem Harze enthalten sei. Letzteres scheinen ihm auch andere Wahrnehmungen zu bestätigen, die er jedoch nicht mittheilt. Sollte er diese Wahrnehmungen übrigens bei Behandlung alkoholischer Harzlösungen mit Kalihydrat gemacht haben, so würden sie leicht zu erklären sein. Kali liefert bekanntlich bei der Einwirkung auf reinen Weingeist Ameisensäure und Essigsäure *).

Was den indifferenten Körper anlangt, welcher nach Keller bei 37 bis 38° schmilzt und große Krystallblätter des klinorhombischen Systems bildet, so habe ich schon bemerkt, daß ich ihn bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure überhaupt nicht erhielt, daß ich hingegen, wenn ich die Schwefelsäure mit Salzsäure vertauschte, zwar einen neutral reagirenden Körper gewann, welcher jedoch nichts anderes war, als die Aethyloxydverbindung der Scammonolsäure. Uebrigens ist es sehr wahrscheinlich, daß der Keller'sche sogenannte indifferente Körper ebenfalls aus unreinem Scammonoläther bestand. Wenigstens scheinen Zusammensetzung, sowie Krystallform und Schmelzpunkt darauf hinzudeuten.

Nach Keller verwandelt sich dieser indifferente Körper durch Einwirkung von Kali in eine Säure und einen Alkohol.

Letztere Säure, sagt Keller, sei in der Substanz enthalten gewesen, welche er in der ersten Abhandlung Scammonolsäure genannt habe. Jene Scammonolsäure nämlich hätte der Hauptsache nach aus dem indifferenten Product bestanden, gemengt mit der durch längere Einwirkung von Alkalien entstehenden Säure und dem Alkohol **).

*) Arthur Connell, N. Ed. Phil. Journ. XIV, 231; Pogg. Ann. XXXI, 173.

**) S. 211, 213 u. 217.

Hierzu muß bemerkt werden, wie Keller nicht beachtet zu haben scheint, daß der Kohlenstoffgehalt des indifferenten Products nach ihm im Mittel 73,53 pC. beträgt, der des Alkohols 78,01 pC., und der der neuen Säure 70,28 pC. Ein Körper nun, welcher, wie es Keller von seiner früheren Scammonolsäure behauptet, ein Gemenge dieser drei Verbindungen wäre, ja der sogar der Hauptsache nach aus der indifferenten Verbindung bestände, dieser Körper müßte doch nothwendig einen höheren Kohlenstoffgehalt besitzen, als 70,28 pC. Dem jedoch durchaus widersprechend gab Keller den Kohlenstoff seiner Scammonolsäure in der ersten Abhandlung zu 70,01 pC. an.

Den sogenannten *Alkohol*, welchen Keller auch noch gewann, wenn er alkoholische Harzlösungen mit Kalihydrat oder Harz selbst mit Kalilauge erhitzte, habe ich ebenfalls erhalten. Aber dieser Körper ist kein Zersetzungsproduct des Harzes, sondern eine Verunreinigung desselben. Es gelingt nämlich, diese Substanz abzuscheiden, wenn man Harz mit bloßem Wasser destillirt, und zwar gewinnt man um so größere Mengen davon, je unreiner das Harz ist, welches man anwendet.

Den *Aldehyd* erklärt Keller für Valeral, da das Harz bei Behandlung mit Kali und Schwefelsäure Valeriansäure liefere, deren Anwesenheit durch die Analyse des Silbersalzes und die Uebereinstimmung ihres Siedepunkts mit dem der reinen Valeriansäure nachgewiesen wird.

Zunächst wird man sich erinnern, daß Keller in seiner ersten Abhandlung *) von derselben Säure, ebenfalls durch die Analyse des Silbersalzes, bewies, daß sie aus nichts anderem als Buttersäure bestände. Wie dem aber auch sei, eben so wenig als der Alkohol, gehören der Aldehyd oder

*) S. 74.

die flüchtigen Säuren zu den Spaltungsproducten. Auch sie sind nichts weiter, als Verunreinigungen.

Ich habe schon früher erwähnt, daß unreines Harz sich allerdings tief gelb färbt, wenn man dasselbe in Kalilauge einträgt, und daß, wenn man hierauf erhitzt, eine tief rothgelbe Lösung entsteht, welche nach der Behandlung mit Schwefelsäure einen durchdringenden Geruch nach flüchtiger Säure verbreitet. Aber ich habe ebenfalls schon mitgetheilt, daß die Flüssigkeit bei Anwendung reineren Harzes vollkommen farblos bleibt, und daß der Geruch nach flüchtiger Säure in diesem Falle kaum wahrnehmbar ist.

Auch habe ich bereits Eingangs dieser Abhandlung bemerkt, daß wenn ein eingedampfter alkoholischer Auszug von rohem Scammonium mit reinem Wasser vermischt wird, dieses sogleich saure Reaction annimmt und sich aus demselben mittelst Natron und Phosphorsäure eine flüchtige Säure abscheiden läßt, welche durchaus alle Eigenschaften jener Säure zeigt, die sich beim Uebersättigen einer Lösung von nicht sorgfältig gereinigtem Harz in starken Basen mit Schwefelsäure entwickelt.

Daß Keller übrigens mit unreinem Harz gearbeitet hat, geht schon aus der Beschreibung der Erscheinungen hervor, welche er beim Kochen seiner alkoholischen Harzlösung mit Kalihydrat beobachtete. Die Flüssigkeit schied hierbei nämlich dunkle Flocken ab und die über diesem Niederschlage stehende klare Lösung lieferte dann beim Versetzen mit Wasser reichliche Flocken seines Alkohols, sowie bei nachfolgender Behandlung mit Schwefelsäure viel flüchtige Säure. Ich habe jedoch schon bei der Beschreibung der Eigenschaften des Harzes darauf aufmerksam gemacht, daß eine Ausscheidung dunkler Flocken, sowohl bei der Behandlung des Harzes mit Kalilauge, wie auch beim Kochen alkoholischer Harzlösungen mit Kalihydrat, nur dann stattfindet,

wenn man es mit unreinem Harze zu thun hat, in welchem Falle auch essigsäures Bleioxyd Niederschläge zuwege bringt.

Wenn hingegen alkoholische Lösungen von sorgfältig gereinigtem Harz der Einwirkung von Kalihydrat ausgesetzt werden, so entsteht zwar endlich eine weisse Trübung; diese rührt indessen von in Weingeist schwer löslichem scammonsäurem Kali her und verschwindet sogleich vollständig auf Zusatz von Wasser, sowie auch schon bei bloßem Stehenlassen der Flüssigkeit. Und wenn man der dann klaren Lösung auch noch so große Quantitäten Wasser zufügt, so wird doch keine Spur von Fällung zuwege gebracht. Auch läßt diese Flüssigkeit beim Erhitzen mit Schwefelsäure kaum eine Spur von Geruch nach flüchtiger Säure wahrnehmen.

Bei dieser Gelegenheit macht Keller eine Bemerkung, welche, bloß referirt, so unglaublich klingen dürfte, daß es nothwendig ist, sie wörtlich wieder zu geben. Er sagt nämlich: „Trägt man in eine kochende weingeistige Lösung des Harzes, welche durchaus farblos ist, Stücke von Kalihydrat, so färbt sich dieselbe augenblicklich gelb; eine Bemerkung, die ich bereits früher gemacht, deren Ursache ich jedoch einer Verunreinigung des Harzes zugeschrieben hatte. Diese Reaction rührt von dem oben erwähnten *Aldehyd* her“ *). Sollte Keller nicht wissen, daß der Weingeist für sich beim Kochen mit Kalihydrat gelb gefärbt wird?

Läßt man indessen auch alle Einwände, welche bis dahin gegen die von Keller geäußerte Ansicht über die Constitution des Scammoniumharzes erhoben worden sind, außer Betracht, so liegt doch eine Thatsache vor, welche für sich allein genügt, die Keller'sche Annahme zu widerlegen, die nämlich, daß reine Scammonsäure (Keller's

*) S. 215.

Scammoninsäure), welche sich, wie die Elementaranalyse beweist, von dem Harz durch nichts anderes, als den Wassergehalt unterscheidet, deren aber Keller auffallender Weise in seiner zweiten Abhandlung mit keiner Sylbe erwähnt, bei der Behandlung mit Säuren gerade auf in Scammonolsäure und Zucker zerfällt, ohne dafs hierbei irgend ein anderes Spaltungsproduct nachgewiesen werden kann.

Der Grund hierfür liegt in dem Umstande, dafs die kleinen Mengen von Verunreinigungen, welche auch das sorgfältigst gereinigte Harz noch enthält, bei der Darstellung der Scammonsäure theils in unlösliche, theils in flüchtige Verbindungen übergehen, von denen erstere durch Filtriren, letztere durch das wiederholte Abdampfen vollständig entfernt werden.

Ueber das ätherische Oel von *Pinus Pumilio*

Haenke;

von *A. Buchner*.

Herr Apotheker Mack in Reichenhall gewinnt seit einiger Zeit das ätherische Oel von *Pinus Pumilio*, der bekannten Krummföhre oder Zwergkiefer, und zwar als Nebenproduct bei der Bereitung der sogenannten und jetzt so beliebten Fichtennadelbäder. Zu diesem Zwecke werden die jungen Zweige sammt den Nadeln dieser Pinusart fein zerhackt und in einer Destillirblase mit Wasser ausgekocht. Herr Apotheker Mack wählt hierzu die Zweige der auf den bayerischen Alpen und insbesondere auf den Bergen Reichenhalls so häufig wachsenden Krummföhre, welche im Oberbayeri-