Das Vorhandensein der Fruchtwandreste im kleinasiatischen Opium und die Abwesenheit oder das seltene Auftreten derselben im persischen und indischen Opium lässt sich leicht aus der Gewinnungsweise des Opiums erklären. In Kleinasien wird die Mohnkapsel ringsum angeschnitten und um den ausgeflossenen und eingetrockneten Saft gewinnen zu können, muß man mit einem Schabeisen ebenfalls ringsum (die „Furche“ entlang) fahren. Dafs bei dieser Manipulation von der äufseren Epidermis der Kapsel leicht kleine Stücke mitgerissen werden, ist einleuchtend.

In Persien und Indien werden die Mohnkapseln senkrecht angeschnitten. Der noch halbflüssige Saft wird in Pfannen gesammelt und eingedampft, dann entweder in Kapseln geknetet (Indien) oder auf Bretter gestrichen und weiter an der Sonne getrocknet (Persien). Bei dieser Behandlung (senkrechter Schnitt) fliesst der Milchsaft zu einem Tropfen am unteren Ende des Schnittes zusammen und kann ohne Kratzen abgetrennt werden; besonders, da er nicht, wie in Kleinasien, solange an der Kapsel selbst gelassen wird, bis er hart ist, sondern im halbflüssigen Zustand gesammelt wird. Bei dieser Manipulation kann nur ausnahmsweise etwas von der Fruchtwand mitgerissen werden.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

15. Ueber das Ammoniacum.

von H. Luz.

(Eingegangen am 12. VII. 1895).

Wie beim Galbanum, so wissen wir auch hier über das Geschichtliche wenig Sicheres und Zuverlässiges.

Martiny berichtet, dafs die erste Erwähnung des Ammoniaks bei Hippokrates sich finde, während Borscow und Hamburg dem Dioscorides die erste Erwähnung des Ammoniaks zuschreiben. Dioscorides und Plinius erwähnen beide zwei Sorten des Ammoniaks; die bessere sei dem Olibanum ähnlich, rieche wie Castoreum, schmecke bitter und werde zu Räucherungen gebraucht, die geringere und gewöhnlichere Sorte habe ein harziges Ansehen und werde mit Steinen und Erde verfälscht.

Nach Plinius stammt der Name Ammoniacum von dem Wort „Sand“, so benannt von dem sandigen Boden, auf dem die Mutterpflanze wächst. Auch wird behauptet, das Wort Ammoniacum sei mitunter Armeniacum geschrieben worden, was vielleicht auf Armenien als Vaterland oder Stapelplatz der Ware hindeuten könne.

Bezüglich der Abstammung meint Dioscorides, daß das Ammoniak von einer Ferulaart abstamme, mit Namen Agasyllis, welche bei Kyrene in Afrika wachse. Plinius dagegen nennt die Pflanze *Metopion* und giebt an, daß sie in Afrika in der Gegend des Jupiter-Ammontempels vorkommen soll.

Chardin, welcher sich von 1666–1677 in Persien aufhielt, behauptet, daß die Pflanze, von den Persern *Ouchay* genannt, massenweise an den südlichen Grenzen Partiens, d. h. südlich von Ispahan anzutreffen sei. Chaw und Jackson fanden die Mutterpflanze des Ammoniak im Kyrenischen Lybien und verglichen sie mit einer Fenchelart, die arabisch *Feshook* heißt.

Sichere Nachrichten über die Abstammung des Gummiharzes verdankt man Johnston, Hart und Wright¹⁾. Johnston fand die Ammoniakpflanze in großer Menge in der Nähe von Isdekhast in steinigen Ebenen, während Hart die Pflanze in der Nähe von Jorda, Kaust und Kumischa in der Provinz Vauk antraf.

Der Engländer Don beschrieb zuerst im Jahre 1829 ausführlich eine der Ammoniakpflanzen, die von Lieutenant Wright in der persischen Provinz Irau-Adschani gesammelt worden waren und belegte sie mit dem Namen *Dorema Ammoniacum*.

Das von Karelín und Kirilow in der Songarei entdeckte *Dorema paniculatum* ist nach Borszczow identisch mit *Dorema Ammoniacum*. Dasselbe gilt von *Dorema aureum*.

Ausserdem werden noch zwei in Persien einheimische Arten gefunden; nämlich *Dorema glabrum* Fischer und *Dorema Aucheri*; doch kommen diese Sorten nicht in den Handel.

Nach Tschirch²⁾ fließt das Ammoniacum als ein starker Strom von Milchsaft beim Verwunden der Sprosse hervor. Die Verwundung geschieht durch Insekten, welche bis jetzt nicht näher festgestellt werden konnten, und ist eine so gewaltige, daß Stamm und Blattstiele oft über und über mit Wundstellen bedeckt sind. Jeder Stich hat einen reichlichen Erguss von Milchsaft zur Folge. Der austretende Milchsafttropfen vergrößert sich durch Nachfluß allmählich zu einer etwa erbsengroßen Masse, erhärtet am Stamm selbst und verstopft wie ein Wundbalsam die Wunden.

¹⁾ Hirschsohn, Pharmaz. Zeitschr. für Rußl. XIV. Jahrgang No. 8.

²⁾ Tschirch: Archiv d. Pharmac. 1886 S. 834.

Nach Flückiger¹⁾ wird das Gummi Ammoniacum in der Weise gewonnen, daß man die freiwillig oder infolge von Insektenstichen aus dem Stengel und den dicken Blattstielen der Ammoniacumpflanzen, *Dorema Ammoniacum* Don und andern *Dorema*-arten austretenden und dort zu Gummiharz erhärtenden Milchsaftröpfen (Ammoniacum in granis) oder aber das am Wurzelschopfe hervorquellende und erhärtende Gummiharz (Ammoniacum in massis) sammelt. Eine Bearbeitung (An- oder Durchschneiden) des Stengels oder der Wurzeln findet nicht statt.

Gewonnen wird das Gummiharz nach Janson²⁾ durch Einschnitte in die Pflanze, welche selten die Höhe von 6–7', doch auch nicht unter 3' erreicht.

Johnston dagegen meint, daß der Stengel der Pflanze von einem Käfer durchbohrt werde und daß aus den so entstandenen Bohrlöchern das Gummiharz hervortrete und erhärte.

Nach Borszew sind die jungen Wurzeln äußerst reich an Milchsafte, welcher bei anhaltender Glut des Bodens durch die in der Rinde entstandenen Risse in großen Tropfen ausfließt und den umgebenden Sand trinkt. Beim Erstarren entstehen sehr feste, braungraue Massen, welche beim Ausgraben der Wurzeln oft zu Tage treten. Eine sehr reichliche Ausschwitzung des Saftes findet auch zwischen den Bastbündeln der Coma statt und dieses ist die braune, schlechtere, stark mit Sand verunreinigte Sorte des Ammoniaks, das sogenannte Gummi Ammoniacum in massis. Das in den Achseln der blumentragenden Aeste und an der Basis der kleinen Dolden, wie auch das am Stengel ausgeschwitzte Gummiharz ist milchweiß, wachsw weich und bildet gewöhnlich erbsen- bis nußgroße Tropfen, oft sogar Klümpchen. Längere Zeit der Luft ausgesetzt überziehen sich die Tropfen mit einer gelben, spröden Kruste.

Als Handelssorten unterscheidet man: Afrikanisches und Persisches Ammoniak, w elch letzteres gegenwärtig nur im europäischen Handel erscheint.

Das Persische Ammoniak wird eingeteilt in:

- a) Ammoniacum in granis, s. lacrimis, s. amygdaloïdes, Ammoniak in Körnern, Tränen.

Es besteht aus einzelnen, hirsen- bis wallnußgroßen Stücken, die äußerlich eine blaßgelbe bis bräunlichgelbe Farbe zeigen. Sie sind mattglänzend, opalartig. Der Bruch ist weiß bis bläulich-weiß, an den Kanten durchscheinend. Ein Sammlungsmuster des pharmazeutischen Instituts in Bern bildete einzelne Körner von verschiede-

¹⁾ Flückiger, Pharmakognosie. Dort und in der Pharmacographia die Literatur.]

²⁾ Pharmaz. Zeitschr. für Rußl. XIV. Jahrg. No. 8.

ner Größe; äußerlich hellgelb bis bräunlich, auf dem Bruch weiß bis bläulichweiß, opalartig, ähnlich denjenigen, wie sie von Hirschsohn¹⁾ beschrieben wurden.

- b) Ammoniacum in massis, s. placentis, s. panibus, Ammoniak in Massen, Kuchen oder Broten. Eine mehr oder weniger gleichförmige Masse bildend, mit eingesprengten Körnern, häufig vermischt mit Resten des Stengels oder der Früchte, von schmutzig dunkelbrauner Farbe.

Das afrikanische Ammoniak, Ammoniacum Africanum, ist nach Lindley's Ansicht das von *Ferula tingitana*²⁾ stammende Gummiharz und bildet eine hellbräunliche, rötliche, stellenweise selbst bläuliche Masse, die weich, nur leicht an den Fingern klebend, einen von dem persischen Ammoniak verschiedenen Geruch besitzt. Derselbe erinnert mehr an Aepfel und Lavendel. Dasselbe ist erst zweimal auf dem Londoner Markt erschienen. Die Zufuhr kam aus Mogadar, Aegypten und Arabien.

Die ersten chemischen Untersuchungen, und zwar des persischen Ammoniak, stammen von Carthäuser, Neumann und Löseke. Auch haben Braconnot, Buchholz, Calmeyer und Hagen sich chemisch mit dieser Droge beschäftigt. Sie fanden das Gummiharz zusammengesetzt aus: Harz, Gummi, gummiartigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Stoffen und ätherischem Oel. Nach all diesen Autoren ist das Harz rötlich und schmilzt bei 45–54° C. Es riecht wie das Gummiharz und ist geschmacklos.

Johnston fand das Harz zusammengesetzt nach der Formel $C_{20}H_{24}O_8$. Hlasiwetz und Barth³⁾ behandelten das Ammoniacum, wie so viele andere Harze, mit schmelzendem Aetzkali und erhielten als Resultat dieser Kalischmelze neben einer wässrigen, nach flüchtigen Fettsäuren riechenden Flüssigkeit ein öliges, dickliches Produkt, aus welchem sich Krystalle ausschieden, die nach wiederholter Reinigung sich als Resorcin erwiesen.

Guido Goldschmidt⁴⁾ nahm ebenfalls mit dem Harz einer aus Marokko bezogenen Handelssorte eine Kalischmelze vor und fand neben Resorcin einen Körper, welcher unter dem Mikroskop regelmäßige, octaëdrische Formen zeigte, dessen Schmelzpunkt unter Gasentwicklung und Schwärzung bei 265° lag, sehr schwer in kaltem Wasser sich löste, leichter dagegen in kochendem Alkohol und in Aether. Ausgezeichnet ist dieser Körper durch die prachtvoll rote (einen Stich ins violette zeigende) Farbe seiner wässrigen Lösung, wenn sie mit Eisenchlorid versetzt wird. Auf Zusatz von kohlen-

¹⁾ Pharmaz. Zeitschr. für Rufsl. XIV. Jahrg. No. 8.

²⁾ Die Sekretgänge dieser Pflanze hat Tschirch (Arch. d. Pharm. 1886) beschrieben

³⁾ Annal. d. Chemie in Pharm. CXXX.

⁴⁾ Berl. Ber. 1878. 850.

saurem Natrium wird dieselbe mehr weinrot, Salzsäure entfärbt sie. Die ausgeführten Analysen stimmten auf die Formel $C_9 H_8 O_5$.

Schwane¹⁾ ließ auf Ammoniacum Salpetersäure einwirken und erhielt Styphninsäure und Camphresinsäure, welche letztere später als ein Gemisch von Kamphersäure und Kamphoronsäure erkannt wurde.

Will und Böttger²⁾ erhielten bei Einwirkung von Salpetersäure von 1,20 spez. Gew. auf Ammoniakgummi reichliche Mengen von Styphninsäure, ohne daß ein anderes Produkt, wie z. B. Pikrinsäure, Benzoësäure, Oxalsäure gleichzeitig mit aufgetreten wäre.

Nach einem Bericht in den Phil. Transact.³⁾ ergab das mit Alkohol aus dem Ammoniakgummi ausgezogene Harz analysiert:

	I.	II.
Kohlenstoff:	71,78	72,07
Wasserstoff:	7,55	7,63
Sauerstoff:	20,67	20,30

weiche Zahlen der Formel $C_{40} H_{25} O$ entsprechen würden.

Plugge⁴⁾ verwendete als Reaktion auf Ammoniacum eine Natriumhypobromidlösung und verwertete diese Reaktion zum quantitativen Nachweis von Ammoniacum. Außerdem fand er, daß weder das Gummi, noch das ätherische Oel diese Reaktion gaben, sondern allein das Harz. Ebenso konstatierte er, daß die anderen Umbelliferenharze diese Reaktion nicht gaben.

Hirschsohn⁵⁾ fand bei Untersuchung des Ammoniacum, daß dasselbe enthält: ätherisches Oel, verschiedene Harze, Gummi, Zucker, Dextrin und Bassorin ähnliche Materien. Bei afrikanischem Ammoniak fand er Umbelliferon, bei dem persischen einen phloridzinartigen Körper; ebenso wird persisches Ammoniakgummi durch Chlorkalklösung orange gefärbt; afrikanisches bleibt ungefärbt.

Ciamician⁶⁾ führte eine Kalischmelze aus und erhielt ebenfalls Resorcin.

Eine Zinkstaubreduktion mit dem vom Gummi befreiten Harze ausgeführt, ergab aus 1 kg gummitreien Harzes ungefähr 450 ccm eines braunen, aromatisch-ätherisch riechenden Oeles, das aus einem Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen Körper bestand. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden drei Fraktionen erhalten, wovon die mittlere zum größten Teil den sauerstoffhaltigen Körper enthielt, während die beiden andern vornehmlich aus Kohlenwasserstoffen bestanden. Die mittlere Fraktion, welche zwischen 180°–200° C. aufgefangen wurde, ergab eine geringe

1) Annalen d. Chem. und Pharm. 128. 122.

2) Annalen der Chem. und Pharm. 58. 272.

3) Philos. Transact. 1840. 350.

4) Archiv d. Pharm. 1883, 211. Band.

5) Jahresbericht der Chemie 1875, 859.

6) Berl. Ber. 12, 1658.

Menge Flüssigkeit, die bei der Analyse die Formel $C_9H_{12}O$ ergab. Diese Substanz wurde mit Kaliumhydroxyd verschmolzen, nach beendigter Operation die Flüssigkeit neutralisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Aus diesem Aetherauszug wurden sehr geringe Mengen einer Säure erhalten, welche an Reaktionen und Schmelzpunkt als Salicylsäure erkannt werden konnten. Wird die Reaktion zu früh unterbrochen, so erhält man einen phenolartigen Körper, welcher nach gemachter Analyse die Formel $C_8H_{10}O$ ergab.

Die erste Fraktion ist ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{10} und giebt bei der Oxydation ein Gemenge von Iso- und Terephtalsäure.

Die höher siedende Fraktion hat die Formel C_9H_{12} und giebt bei der Oxydation Isophtalsäure.

Die letzte Fraktion besitzt die Formel $C_{13}H_{20}$ und giebt bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben harzigen Substanzen eine geringe Menge Benzoësäure, Essigsäure und vielleicht auch etwas Propionsäure.

Flückiger¹⁾ fand im Ammoniacum bis zu 70 Proz. Harz, welches, der trockenen Destillation unterworfen, braune Oele lieferte, die bei 250° ungefähr zu sieden beginnen, bei der Rektifikation jedoch keinen blaugefärbten Anteil geben. Umbelliferon wurde nicht erhalten, mit Kalihydrat verschmolzen lieferte das Harz Resorcin, der Zinkstaubdestillation unterworfen 40 Proz. aromatisches Oel. Neben dem Harz findet sich Gummi, sowie $\frac{1}{3}$ Proz. ätherischen Oeles, kein Schwefel.

Priszwski²⁾ fand bei einer Untersuchung des Ammoniacum ein saures, hellbraunes Harz, ein indifferentes, schwarzbraun gefärbtes schwefelhaltiges Harz, ein rötlich gefärbtes, nicht schwefelhaltiges ätherisches Oel und Gummi.

Kurz zusammengefasst wären die seitherigen Angaben über Ammoniacum und seine Bestandteile die Folgenden:

I. Das Harz enthält: $\frac{1}{3}$ bis 3 Proz. eines ätherischen Oeles, das schwefelfrei ist und keinen blauen Anteil liefert.

II. Der Harzgehalt beträgt 60–70 Proz., das Harz spaltet sich in ein saures, schwefelfreies und in ein indifferentes, schwefelhaltiges.

III. Gummi.

Die trockene Destillation liefert braungefärbte Oele, welche bei 250° zu sieden beginnen und keinen blaugefärbten Anteil liefern; die Kalischmelze: neben Fettsäuren Resorcin, die Oxydation mit Salpetersäure führt zu Styphninsäure, Kampher- und Kamphoronsäure; die Zinkstaubreduktion ergiebt aus den höhersiedenden Partien des Rohdestillates einen hochmolekularen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe

¹⁾ Pharmak. III.

²⁾ Inaugur. Disr. Dorpat. 1892, 66.

aus der mittleren Fraktion nach vollständigem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Salicylsäure, bei unvollständigem einen phenolartigen Körper.

Ich habe nun das Ammoniacum einer erneuten Untersuchung, namentlich mit Rücksicht auf etwaig vorhandene Salicylsäure, unterworfen. Ich knüpfte dabei an Untersuchungen an, die schon vor längerer Zeit im pharmaceutischen Institut der Universität Bern von den Herren Dr. Oesterle und Lüdý begonnen und schon ein beträchtliches Stück gefördert waren. Die bis dahin erzielten Ergebnisse wurden mir von Herrn Dr. Oesterle auf das Entgegenkommendste zur Verfügung gestellt und spreche ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

I. Chemischer Teil.

Quantitative Untersuchung des Ammoniacum.

Als Untersuchungsmaterial benutzte ich ein von der Firma Dieterich in Helfenberg bezogenes Gummi Ammoniacum. Es stellte schwach durchscheinende Körner dar, von weißer, aussen bräunlicher oder gelber Farbe, wachsglänzend, in der Kälte spröde, beim Erwärmen in der Hand zusammenklebend, zwischen den Fingern erweichend, mit Wasser angerieben, eine Emulsion gebend.

100 g dieses Gummi Ammoniacum wurden, nachdem es vorher möglichst fein zerrieben worden war, mit Aether übergossen, gut durchschüttelt und unter öfterem Umschütteln einen Tag bei Seite gestellt. Alsdann wurde der Aether abgegossen und der Rückstand wiederholt solange mit Aether behandelt, als derselbe noch eine gelbe Färbung zeigte. Nach vollständiger Erschöpfung wurden die Aetherauszüge, welche eine gelbrötliche Färbung zeigten und sauer reagierten, vereinigt, filtriert und das klare Filtrat auf dem Dampfbade abdestilliert. Im Rückstand blieb ein schön goldgelb bis rötlichgelb gefärbtes Harz, dessen Ausbeute 69 % betrug. Dieses dickfließende, zähe Harz löste sich in der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff, in Chloroform und Eisessig vollständig auf, in alkalischen Laugen sowie Ammoniak nur unvollständig. Mit Aetznatronlauge und Chlorkalklösung befeuchtet, trat eine schön gelbe Farbe auf. Ein Teil der alkoholischen Lösung des Harzes mit Bromnatriumlauge (dargestellt aus 15,0 Na OH in Wasser, 10,0 Brom und mit Wasser verdünnt bis zu 500,0) versetzt, ergab eine schön rote Farbe. Ebenso entstand bei Zusatz von Natriumhypochloridlösung zu einem

anderen Teil des alkoholischen Harzes eine schön violettrote Farbe, welche jedoch nicht beständig war und bald wieder verschwand. Auf Zusatz von Chlorwasser, Chromsäure und Salpetersäure trat keine Aenderung der alkoholischen Lösung ein. Mit Bleizucker und essigsaurem Kupfer entstanden Praecipitate. Mit Eisenchlorid versetzt trat in der alkoholischen Lösung eine rotviolette, mit Chlorkalklösung eine orangegelbe Färbung auf. Mit Wasser gekocht gab das Harz eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche schwach sauer reagierte und mit Eisenchlorid violett wurde. Weder durch trockene Destillation, noch durch Behandeln mit Salzsäure konnte ich aus dem Harz Umbelliferon erhalten (Unterschied von Galbanum), ebenso wenig ergab der alkoholische Auszug des Ammoniakgummi mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt eine Fluorescenz. Bei der trockenen Destillation gingen braungefärbte Oele bei ungefähr 230—250° über. Diese zeigten einen stechenden Geruch, saure Reaktion, aber keinen blaugefärbten Anteil. Mit Eisenchlorid versetzt trat auch in sehr starker Verdünnung noch eine rote Farbe auf. Der in Aether ungelöst gebliebene Rückstand, welcher 26 gr. betrug, wurde nun solange wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, als das wässrige Filtrat beim Abdampfen einer geringen Menge auf dem Wasserbade einen Rückstand hinterließ. Alsdann wurden die wässrigen Auszüge vereinigt und filtriert. Das Filtrat zeigte eine schwach gelbliche Farbe und hinterließ nach dem Abdampfen eine Mucilago ähnliche, dicke Flüssigkeit von zäher Konsistenz und schwach saurer Reaktion. Diese zähe Flüssigkeit wurde alsdann in Wasser nochmals gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und aus dieser Lösung das Gummi als teigartig zähe, gelblich-weiße Masse durch Alkohol ausgefällt. Diese Masse färbte sich an der Luft dunkler und hinterließ beim Erhitzen auf dem Platinblech wenig Asche. Ein Teil des wässrigen Gummiauszuges gab auf Zusatz von Eisenchlorid eine gallertartige Ausscheidung, aber keine Fällung.

Der in Aether und Wasser ungelöst gebliebene Rückstand wurde alsdann getrocknet und ergab nach vollständigem Trocknen ein Gewicht von 3,525 gr. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrannte er mit stark rußsender Flamme und unter Hinterlassung einer großen Menge Asche.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden 2,0 Ammoniacum fein zerrieben und bis zum konstanten Gewicht im Exsiccator getrocknet.

Nach ungefähr 3 Wochen betrug der Gewichtsverlust 0,890, somit betrug der Wassergehalt 4,45 %.

Zusammengestellt ergab die quantitative Untersuchung folgendes Resultat:

Harz	69,00	%
In Wasser lösliche Substanz	22,675	
In Wasser unlösliche Substanz	3,525	
Wasser	4,450	
	99,650	

Zum Vergleich möchte ich hier noch einige andere Analysenresultate*) anführen:

	Hirschsohn	Plugge	Braconnot	Moss	Buchholz
Aetherisches Oel:	1,43—6,68	1,27	7,2	2,8	4
Wasser:	0,81—3,27	5,10			
Asche:	2,92—16,88	2,00			
Harz:	47,12—69,22	65,53	70,0	68,6	72,0
Gummi:	11,85—25,74	26,10	18,4	19,3	22,4
Zucker:	1,61—4,49	—	—	—	—
Rest:	0,81—3,09	—	4,4	7,0	1,6

Dieser Rest wird von den einen als Bassorin, von den andern als Extractivstoff oder leimartige Stoffe bezeichnet.

Untersuchung auf freie Säure.

Zur Untersuchung auf etwaig vorhandene freie Säuren wurden verschiedene Methoden angewandt, von denen nur eine ein befriedigendes Resultat ergab, und zwar die folgende:

Da das Ammoniacum feingepulvert und mit Wasser zerrieben trotz wiederholten Filtrierens keine klare Lösung gab, sondern milchig trüb und undurchsichtig blieb, so wurde längere Zeit mit Filtrierpapier geschüttelt und stehengelassen, ohne dafs jedoch eine Klärung erzielt werden konnte. Auch auf Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure oder Alkohol trat keine Aenderung ein. Ich behandelte daher den feinzerkleinerten Ammoniakgummi so lange mit Wasserdämpfen, als das übergehende, schwach sauer reagierende Destillat einen Geruch nach ätherischem Oel erkennen liefs. Die über dem Ammoniakgummi stehende, wässrige Flüssigkeit war von weifser, milchigtrüber Farbe, zeigte stark saure Reaktion und gab mit Eisenchloridlösung behandelt, eine tief stahlgraue Färbung, mit Kaliumpermanganat erwärmt, trat keine Reaktion ein. Diese trübe,

*) Arch. d. Pharm. 1883, 21.

wässrige Flüssigkeit wurde nun von dem zusammengebackenen Ammoniakgummi abgegossen, mit Aether gut durchgeschüttelt und einige Stunden bei Seite gestellt. Da weder nach dieser Zeit, noch auf weiteren Zusatz von Aether eine klare und deutliche Trennung zweier Schichten erfolgte, so machte ich mit Alkohol einen Versuch. Bald konnten zwei klar sich abscheidende Schichten erkannt werden. Im Scheidetrichter wurde die obenstehende, rotbräunlich gefärbte Aetherschicht von der Mucilago ähnlichen, trübgraugefärbten, wässrigen Schicht getrennt. Der Aether wurde alsdann abdestilliert und im Rückstand blieb eine geringe Menge eines rötlichgelben Harzes von zäher Konsistenz und saurer Reaktion. Das Harz wurde nun wiederholt solange mit kochendem Wasser ausgewaschen, als das letztere saure Reaktion und, mit Eisenchlorid versetzt, violette Färbung zeigte. Die vereinigten wässrigen Auszüge wurden mit 30% Natriumcarbonatlösung neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft. Trotz wiederholten Auflörens in Wasser und Eindampfens konnte der Verdampfungsrückstand nicht vollständig farblos erhalten werden. Denselben neutralisierte ich sodann mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelte das Filtrat mit Aether aus. Nach Abdestillierung des Aethers blieben einige gelbgefärbte Tropfen zurück, aus welchen sich nach kurzer Zeit wenige Krystalle in Form langer Nadeln ausschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und kochendem Wasser wurden dieselben zuletzt als weisse, seidenglänzende Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt nach vollständigem Trocknen bei 157° lag und welche, mit Eisenchlorid versetzt, die für Salicylsäure charakteristische Reaktion gaben. Die Ausbeute war jedoch zu gering, um eine Verbrennung machen zu können.

Somit war sowohl durch den Schmelzpunkt, als auch durch die Eisenchloridreaktion die vorhandene freie Säure als Salicylsäure erkannt worden.

Das wässrige, aromatisch riechende Destillat, sowie die wässrige, mit Aether ausgeschüttelte Gummilösung wurden bei Untersuchung des ätherischen Oeles, sowie bei derjenigen des Gummis weiter berücksichtigt.

Prüfung auf Aldehyde.

Etwa 50 g des konz. Aetherausguges von 1 Kilo Ammoniakgummi schüttelte ich mit 100 ccm konzentr. Natriumbisulfidlösung

während $\frac{1}{4}$ Stunde im Scheidetrichter und versetzte nach Abzug der wässrigen Lauge den restierenden Aether nochmals mit 100 ccm Natriumbisulfitlösung. Die vereinigten, wässrigen Laugen behandelte ich alsdann mit kalter, verdünnter Schwefelsäure (bestehend aus 3 T. konz. Schwefelsäure und 5 T. Wasser) und zwar mit soviel, daß auf 100 ccm Sulfitlösung 150 ccm obiger, verdünnter Schwefelsäure kamen. Nachher wurde filtriert und das Filtrat zur Verjagung der schwefligen Säure auf dem Wasserbade erwärmt. Die vollständig erkaltete, saure Lösung wurde im Scheidetrichter 2—3 mal mit Aether ausgeschüttelt. Da der Aetherauszug keine Reaktion auf Aldehyde ergab, so wurde nach vollständigem Verjagen des Aethers der harzartige Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, zeigte jedoch mit Silbernitrat keine Aldehydreaktion.

Ein anderes, von Gehe in Dresden bezogenes Gummi Ammoniacum ergab, auf dieselbe Weise untersucht, ebenfalls keine Reaktion.

Das sogenannte indifferente Harz.

Die ätherischen Auszüge des Ammoniacum, welche von gelblich-roter Farbe waren, klebrige Beschaffenheit und schwach saure Reaktion zeigten, wurden filtriert und das Filtrat solange mit 5 proz. Kalilauge versetzt, bis sich nach gutem Durchschütteln deutlich zwei klare Schichten erkennen ließen. Im Scheidetrichter getrennt zeigte die untenstehende, wässrige Schicht eine tief dunkelrote Farbe, die obere ätherische eine gelbrote. Um das Harz aus dem Aetherauszuge möglichst zu entfernen, wurde derselbe solange mit 5 proz. Kalilauge ausgeschüttelt, bis letztere keine gelbe Färbung mehr erkennen liefs und auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nur noch schwache Opalisierung eintrat. Alsdann destillierte ich den Aether ab und im Rückstand blieb eine dickfließende, aromatisch riechende und nicht sauer reagierende Masse von tief dunkelbrauner Farbe. Diese wurde zunächst solange mit Wasserdämpfen behandelt, als das übergehende Destillat einen Geruch von ätherischem Oel erkennen liefs. Trotz wochenlangen Einleitens von Wasserdämpfen konnte kein festes Harz erzielt werden, sondern die Konsistenz blieb immer zäh und schmierig. Von dem anhängenden Wasser befreit, wurde diese zähfließende Masse einer näheren Untersuchung unterzogen. Die Farbe war tiefbraun mit einem Stich ins Grüne. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrannte sie mit stark rufsender Flamme, ohne Rück-