Ich betrachte das Physciol als einen Phenolalkohol, welcher dem Homopyrogallol an die Seite zu stellen sein dürfte. Uebrigens gab das Physciol bei seiner Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure wiederholt kleine Mengen AgJ resp. CH_3J , was darauf hindeutet, dass dem Physciol noch ein Methyläther in geringer Menge beigemischt war, der ebensogut Methylphysciol als Dimethylphysciol sein konnte. Indess ist die Beimengung nicht der Art, dass dadurch die procentische Zusammensetzung so alterirt werden kann, dass die Formel des Physciols eine Aenderung erleiden dürfte.

Ich komme damit zum Schlusse gegenwärtiger Mittheilung und möchte nur noch anführen, dass ich die Untersuchung der Chrysocetrarsäure und des Physcions und seiner Begleiter sofort weiter verfolgen werde, sobald ich neue Mengen von den betreffenden Flechten zur Verfügung habe. Ingleichen werde ich später über das Resultat der Untersuchung einiger anderer Flechten, insbesondere über *Parmelia caperata*, *Evernia divaricata*, *Cladonia pyxidata*, *Cladonia rangiferina* und *Calycium chryscephalum* Mittheilung machen.

Notiz über Chrysophansäure; von *Demselben*.

Schlossberger und Döpping¹⁾ schieden 1844 aus der Rhabarberwurzel eine krystallisirte, färbende Substanz ab, die sie irrthümlich für Chrysophansäure (Physcion) ausgaben, welche kurz zuvor Rochleder und Heldt aus der gelben Wandflechte abgeschieden hatten. Später wurden die Untersuchungen über Chrysophansäure fast ausschliesslich mit der aus der Rhabarberwurzel erhaltenen Substanz ausgeführt und es beziehen sich daher die Angaben über dieselbe in den chemischen Lehr- und Hand-

¹⁾ Diese Annalen **50**, 213.

büchern hauptsächlich auf letztere Substanz, während gegenwärtig im Drogenhandel unter Chrysophansäure weder diese Substanz, noch das Physcion verstanden wird, sondern Chrysarobin. Dasselbe enthält aber bekanntlich gar keine Chrysophansäure.

Unter Chrysophansäure möchte ich nun, und zwar nicht nur in der chemischen Literatur, sondern auch im Verkehr, nur die aus der Rhabarberwurzel erhältliche gelbe krystallisirte und vielfach schon als Chrysophansäure bezeichnete Substanz verstanden wissen, welche ich im Folgenden etwas näher charakterisiren werde.

Wird die gepulverte Rhabarberwurzel (ein Theil) mit Aether (fünf Theile) geschüttelt, so nimmt derselbe Fett, Chrysophansäure, Harz u. s. w. auf und hinterlässt beim Abdestilliren einen schmierigen Rückstand, der wohl kaum reine Chrysophansäure zu gewinnen gestattet. Die folgenden, in gleichem Verhältniss ausgeführten Extraktionen geben dagegen deutlich krystallinische Rückstände, aus welchen die Chrysophansäure leicht rein gewonnen werden kann. Zu dem Zwecke ist nur nöthig, diesen zweiten und folgenden Rückstand zusammen mit ganz wenig Alkohol zu behandeln, das Ungelöste in Chloroform zu lösen und die klar filtrirte Lösung zu verdunsten, den Rückstand mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat bei gelinder Wärme zu behandeln und das Ungelöste durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol vollends zu reinigen. In der Regel wird die letztere Manipulation ein- oder zweimal zu wiederholen sein, bis die „Säure“ constant bei 178° schmilzt.

Was nun die Formel der reinen Chrysophansäure betrifft, so wurde dafür von Gerhardt $C_{14}H_{10}O_4$ gegeben, zu welcher indess die damals vorliegenden Werthe nicht gut stimmten. Erst von Thann³⁾ erhielt dazu stimmende Werthe. Es spricht sich deshalb Rochleder⁴⁾ wie folgt aus:

³⁾ Diese Annalen **107**, 324.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 374.

„Ich habe versucht, den Grund auszumitteln, warum die sämtlichen Analysen nicht mit der Formel von Gerhardt stimmen und ihn darin gefunden, dass die Chrysophansäure bei 100° getrocknet (alle Analysen waren mit bei 100° getrockneter Säure gemacht) noch Wasser zurückhält, welches erst bei 110—115° in einem Strome von Kohlensäure auszutreiben war. Meine Chrysophansäure, welche bei 100° getrocknet dieselben Zahlen gab, welche bei den früheren Analysen erhalten wurden, gab bei 115° getrocknet die Zahlen, welche der Gerhardt'schen Formel entsprechen.“

Bekanntlich ist aber auch die Gerhardt'sche Formel nicht richtig, die Formel der Säure ist vielmehr, wie Liebermann und Fischer⁵⁾ an sublimirter Säure zeigten, $C_{15}H_{10}O_4$, welche also noch mehr Kohlenstoff verlangt, als Rochleder im günstigsten Falle erhielt. Freilich wird bei der Sublimation eine so geringe Ausbeute erhalten, dass es fraglich erscheint, ob die sublimirte Säure wirklich noch die von der Natur gelieferte Chrysophansäure ist. Die wie oben angegeben erhaltene Chrysophansäure ergab bei der Analyse Folgendes:

0,1222 g lufttrocken gaben 0,3173 CO_2 und 0,0425 H_2O .

Diese Resultate führen also direct zur Formel $C_{15}H_{10}O_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	70,86	70,81
H	3,93	3,87

Die Chrysophansäure bildet aus Alkohol krystallisirt kleine, moosartig aneinander gelagerte Blättchen, welche bei 178° schmelzen, keineswegs bei 162°, wie Warren de la Rue und Müller⁶⁾ angeben. Sie ist durchaus nicht hygroskopisch und hält weder bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, noch bei 100° Wasser zurück und giebt dementsprechend auch nicht bei 110—115° im Kohlensäurestrome Wasser ab. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe, darin dem Physcion gleichend.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1102.

⁶⁾ Journ. f. pract. Chem. **73**, 444.

Wie Lilienthal bereits angiebt, löst sie sich leichter in den üblichen Lösungsmitteln als Physcion. Mit letzterem stimmt sie dagegen in ihrem Verhalten zu Kalilauge überein; in Ammoniak löst sie sich aber leichter. Sie besitzt keine Reaction, fast keinen Geschmack und scheint auf den menschlichen Organismus keine bemerkenswerthe Wirkung auszuüben.

Wie wir oben gesehen haben, ist die Chrysophansäure thatsächlich in der Rhabarberwurzel präexistirend und zwar in nicht unbedeutender Menge, sie wird also nicht erst in der Hauptsache bei der Extraction gebildet, wie Kubly⁷⁾ behauptet. Uebrigens wird von Proctor⁸⁾ bestätigt, dass, nachdem die Chrysophansäure aus der Rhabarberwurzel entfernt wurde, eine Neubildung derselben in dieser Wurzel stattfindet, wenn dieselbe mit Wasser und Kalilauge befeuchtet der Luft ausgesetzt wird. Dies könnte wohl andeuten, dass die Rhabarberwurzel einen dem Chrysarobin sich ähnlich verhaltenden Stoff enthalte.

Wird Chrysophansäure mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. gekocht, so bildet sich, wie zu erwarten, kein Jodalkyl, allein die Substanz ist dabei heller von Farbe geworden. Wird dieselbe dann in kochendem Alkohol gelöst, so krystallisiren daraus prächtige, starkglänzende, heilgelbe Blätter, welche gegen 196° schmelzen. Auch in heissem Benzol löst sich diese Substanz leicht und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen. Dieselbe ist Chrysophanhydroanthron, $C_{15}H_{12}O_3$.

0,0843 g bei 100° getrocknet gaben 0,2315 CO_2 und 0,0398 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	75,00	74,89
H	5,00	5,24

Das in solcher Weise erhaltene Chrysophanhydroanthron zeigt mit Ammoniak keine Farbenreaction, in Natronlauge löst es sich dagegen mit weinrother Farbe. Letztere Farbe bleibt auch bestehen, wenn die Lösung mit Luft geschüttelt wird. In dieser Beziehung unterscheidet es sich von dem Chrysophan-

⁷⁾ Neues Repertorium für Pharmacie **17**, 214.

⁸⁾ Pharmac. Journ. and Trans. (3), **25**, 233.

hydroanthron von Liebermann⁹⁾, welches bei gleicher Behandlung in Chrysophansäure zurückgeht. Ich glaube aber auf diese Differenz keinen Werth legen zu sollen, da dieselbe wohl durch die Qualität der angewandten Chrysophansäure bedingt ist. Da, wie wir sahen, die Chrysophansäure in reiner Form nicht hygroskopisch ist, so muss eben die Chrysophansäure früherer Autoren, indem sie für diese Substanz 68—69 pC. C. fanden, recht unrein gewesen sein. Nach von Auer¹⁰⁾ ist die aus Rhabarberwurzel dargestellte Chrysophansäure bis zu 0,5 g auf den Darmtractus ohne nennenswerthe Wirkung. Unter diesen Verhältnissen wäre daher die erneute Darstellung und Untersuchung des wirksamen Principes der Rhabarberwurzel in hohem Grade angezeigt.

Notiz über die Pereirorinde;

von *Demselden*.

Freund und Fauvet¹⁾ führen in ihrer Mittheilung über Vellosin an, dass sich nach Ehrenberg zwei Sorten von Pereirorinde im Handel vorfinden, nämlich eine dünne, bastartige und eine dicke Stammrinde; letztere habe zur Darstellung des Vellosins gedient. Eine Angabe über das von mir zur Darstellung des Geissospermins verwandte Material liege nicht vor.

Hierzu habe ich nun zu bemerken, dass bis zu der Zeit, zu welcher ich meine Untersuchung der Pereirorinde vornahm, unter *wirklicher Pereirorinde* nur *eine* Rinde verstanden wurde und da dieselbe in den einschlägigen Werken z. B. in der

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 436.

¹⁰⁾ De rad. Rhei. Dorpat 1859. Die von Schorff (Vierteljahresschrift für Pharmacie **5**, 269) untersuchte „Chrysophansäure“ war aus der Wandflechte dargestellt und, nach ihrer Wirkung zu urtheilen, unrein.

¹⁾ Diese Annalen **282**, 247.