untereinander (worüber ich einst besonders zu reden gedanke), dass der Badeschlamm zu Seebruch ein ganz vorzüglicher ist.

Beitrag zur näheren Kenntniss des Guajakharzes;

von

L. E. Jonas,
Apotheker in Eilenburg.

Bekannt ist, dass das Guajakharz in gepulverter Beschaffenheit oder in seiner weingeistigen Auflösung durch mancherlei Einflüsse zuerst grün, dann prachtvoll blau gefärbt wird, und dass diese Färbung langsam an der Luft, schnell durch oxydirende Agentien, aber auch auf noch nicht erklärte Weise durch viele organische Materien, namentlich durch Proteinsubstanzen (*Archiv der Pharmacie*, Bd. 25. p. 3—15) in dem Zustande, wie sie in den Pflanzen auftreten, erfolgt. Der in Ammoniak lösliche Theil des Harzes soll nur solchen Farbenwandlungen unterliegen. (s. *Berzelius' Lehrbuch der Chemie*. Bd. 7. p 70.)

Unter den unorganischen Substanzen sind bis jetzt für diese Farbenwandlungen des Harzes als bekannt wirkend: die atmosphärische Luft, was hier gleich dem Sauerstoff ist, obwohl es nicht gelang (Schacht), durch Zuführung eines directen Stromes Sauerstoffgases solche hervorzurufen; das Ozon (Schönbein), salpetrigsaures Aethyloxyd, Eisen-, Quecksilber-, Kupfer-, Goldchlorid und nach Dr. Schmidt unterchlorigsaures Natron.

Dieser Letztere hat hierauf eine Prüfungsmethode für die Verfälschung des Jalappen- und Scammoniumharzes mit Guajakharz begründet, indem er angiebt, dass wenn eine alkalische Lösung solches verdächtigen Harzes mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron versetzt werde, die Lösung eine grüne Farbe annehme, wenn auch nur $\frac{1}{10}$ Theil Guajak vorhanden wäre.

Ich habe nun gefunden, dass sich 4 Gran Guajakharz,

in 14 Tausendtheilen Weingeists gelöst, noch völlig genau entdecken lässt, ja, dass ein solcher Nachweis unter bedingenden Umständen noch in grösseren Verdünnungen geführt werden kann.

Dieser Nachweis besteht in der blauen und grünen Farbenwandlung dieses Harzes, wird aber in einer solchen Verdünnung nur in der Art erreicht, dass man höchst reine Filtrirpapierstreifen mit einer so verdünnten weingeistigen Lösung des Guajakharzes trinkt und solche unmittelbar darauf, also noch feucht, in der Mündung eines mit Chlorliquor halb gefüllten Glases, oder dessen Boden mit freiem Jod bedeckt ist, führt, ohne dass jedoch das Papier mit einer dieser beiden Substanzen in unmittelbare Berührung geräth, indem alsdann keine Reaction eintreten würde.

Die Entdeckungsweise des Guajakharzes als Verfälschungsmittel reducirt sich mithin auf ein sehr einfaches Verfahren dahin, dass man nur nöthig hat, eine verdünnte Lösung des verdächtigen Harzes in Weingeist auf obige Art zu behandeln. Unter gewissen Umständen sind mithin umgekehrt mit Guajakharzlösung getränkte Fliesspapierstreifen, die vor dem Gebrauch mit Weingeist benetzt werden, Reagentien für die Anwesenheit trockner Dämpfe der genannten Halogene und der salpetrigen Säure, und zwar auf eine höchst empfindliche Weise; denn indifferent verhält sich dieses chartirte Reagens gegen gasförmige Hydrochlor-, Schwefel-, Essig- und Ameisensäure, wahrscheinlich gegen alle übrigen Sauerstoffsäuren, die nicht ozonisirt sind (keinen Sauerstoff abgeben).

Die interessante Farbenwandlung des Guajaks ist von allen denen, welche sich bisher der Beobachtung derselben widmeten, dahin beschrieben, dass die weingeistige Lösung des Harzes durch Chlorwasser und die bereits angegebenen Chlormetalle u. s. w. von der blauen, eigentlich violetten Farbe in die grüne übergehe und mit der gelbbraunen Farbe endige, und dass Chlorwasser ächtes, gepulvertes Guajakharz erst grün, dann blau, zuletzt braun färbe.

Diese Farbenwandlungen des Guajaks sind nach meiner Beobachtung die Erscheinungen dreier Oxydationsstufen, welche allem Anschein nach mit jenen drei Harzen, welche die Analyse des Guajakharzes nachweist, im innigsten Zusammenhang stehen.

Der neuere Standpunct der Chemie in Betreff der Harze hat noch keine abgeschlossene bezeichnende Bestimmung für die so verschiedenartigen Körper, welche die Gruppe der Harze bilden, aussprechen können. Die bestimmten Anhaltspuncte aus dem Verfahren in der Analyse, je nach dem Vehikel oder ihrer in diesem auflöslichen u. s. w. Resinate und deren elektro-chemisches Verhalten gegen starke Basen entnommen, zur Eintheilung dienend, lässt sich im Allgemeinen nicht in atomistisch demonstrativen Zusammenhang bringen mit den aus ihnen durch trockne Destillation hervorgehenden Producten.

Die drei Harze des Guajaks nach Unverdorben und Jahn hat Sobrero als Guajakharz überhaupt in ihren Destillationsproducten studirt und sie aus einem Oele Guajacyl $C^{10}H^8O^2$ und aus einer Brenzsäure $C^{12}H^8O^4$ bestehend gefunden. Die Eigenschaft der alkalischen Salze dieser letzteren, an der Luft roth zu werden und hierauf durch eine Reihe von Farbennüancen in das Grüne überzugehen, sind von Interesse für die Farbenwandlung des Guajaks und dessen Constitution.

Das Guajakharz in braunen oder gelbgrünen, gethränten oder verworrenen Massen vorkommend, macht einen Theil des Guajakholzes aus. Letzteres ist kein Chromogen, enthält keinen Farbstoff, giebt keine Lackfarbe unter Behandlung mit Alaun oder Zinnchlorid, wohl aber wird dessen Abkochung unter längerem Zutritt der Luft orange-gelb. Der im Weingeist lösliche Theil des Holzes, der das Guajakharz mit ausmacht, unterliegt Oxydationen mit Farbenwandlungen, wie wir es nur an unorganischen Oxyden gewohnt sind zu beobachten, die jedoch nicht als besondere vereinzelte Erscheinungen dastehen. Gedenken wir nur des ätherischen Camillenöls, des Cajeputöls, des Morphins, Chinins, der Mekonsäure, des Eisenoxyds und

anderer Körper mehr. Wir sehen ein alterndes Camillenöl seine blaue Farbe in eine grüne, die mit einem schmutzigen Braun endet, übergehen; es lässt das frische Oel, auf ein baumwollenes oder leinenes Gewebe nach längerer Einwirkung der Luft eine grüne, mit Gelbbraun endende Färbung zurück. Das Guajakharz unterliegt eben solcher Oxydation, so dass, wenn es in einem geeigneten Lösungsmittel, Aether, Weingeist, Terpentinöl, mit bestimmten, seine Oxydation einleitenden Substanzen, wozu namentlich seine Oxyde selbst gehören, in Berührung kommt, sofort jene Farbennüancen hervortreten.

Die drei Grundfarben des prismatischen Lichtes finden wir nämlich in diesen Oxydationsproducten, blau, gelb und roth (orange), aus deren Mischung das Violette und Grüne jenes Harzes entstehen. — Eine verdünnte, ohne Temperaturerhöhung erfolgte Auflösung des besten Guajakharzes in Weingeist ist farblos mit einem Schiller an den Gefässwandungen in das Violette. Unter längerem oder kürzerem Zutritt der Luft wird diese weingeistige Lösung dunkler an Farbe und verliert, wie bekannt, die Eigenschaft, durch Chlormetalle die bekannte blaue Reaction hervorzubringen, da dann diese Oxydationsstufe schon überschritten ist, während gewisse Körper, die in Zersetzung begriffen oder auf ihren Flächen Gasarten der Halogene, Sauerstoff, Ozon condensiren, diese weingeistige Lösung des Guajakharzes eine mehr oder weniger blaue Färbung ertheilen. Bekannt hiefür sind die proteinhaltigen Substanzen, Milch nach meiner Beobachtung, Flächen von Metallen, als Eisen, Kupfer.

Dieser blauen Oxydationsstufe folgt schnell eine mit gelber Farbe, die sofort einen Theil des Blau in Grün umwandelt, bis nach vollständiger chemischer Ausgleichung die gelbe bis braungelbe Farbe hervortritt, die unter gewöhnlichen Umständen nicht in die blaue oder grüne Oxydation zurückgeführt werden kann. Zu den Körpern, welche dies vermögen, gehört Ammoniak.

Das gelbe Product der Oxydation des Guajaks wird für sich erhalten, indem man eine einfache, etwas redu-

cirte Auflösung des Harzes mit einem Chlorgasstrom so lange behandelt, bis das Guajak mit gelb-oranger Farbe aus seinem Auflösungsmittel sich niederschlägt. Bringt man von diesem oxydirten Harzniederschlag nur eine Spur zu einer einfachen weingeistigen verdünnten Harzlösung, welche die Modification des blauen Harzes minus Wasser ist, und fügt eine kleine Quantität Wasser in dem Falle hinzu, wo der Weingeist über 56 Proc. R. stark ist, so tritt sofort eine tief-violette Farbe oder ein Ultramarinblau ein, die in ein prachtvolles Blau und nach und nach durch eingeleitete Oxydation in der Mischung in die grüne Farbe übergeht, welche mit Gelbbraun endigt.

Das rothe Oxyd des Guajakharzes, was dem vorigen Präparate beigegeben ist und welches das Violet in der Mischung mit Blau hervorruft, ist das Product weiterer Einwirkung eines Stromes Chlorgas auf eine weingeistige Lösung des gelben oxydirten Harzes, bis die Flüssigkeit freies Chlor zu erkennen giebt und abermals eine Ausscheidung einer festen Substanz aus der Flüssigkeit eintritt. Durch Wasserzusatz erfolgt eine völlige Fällung des orangerothen Harzes.

Die auf diese Art erhaltenen krystallinischen Niederschläge des Guajakharzes werden durch Auslaugen mit Wasser von der anhängenden Salzsäure befreit.

Eine möglichst farblose Masse der ersten Modification, welche das blaue Harz minus Wasser zu sein scheint, erzielt man durch Fällen einer weingeistigen Auflösung des Harzes mittelst concentrirter Essigsäure. Sie entspricht dem Alphaharz der Guajakresina und wird von den Halogenen sofort blau gefärbt.

Die zweite Oxydationsstufe ist wie die erste in alkoholisirtem Weingeist leicht löslich, giebt mit den Chlormetallen in weingeistiger Lösung grüne constante Verbindungen, Resinate, namentlich mit Eisensesquioxyd. Sie ist das Betaharz.

Die dritte Oxydationsstufe, die in ihrer Auflösung tief orangegelb erscheint, ist nur in Aether und Aetherweingeist total löslich, charakterisirt sich wie die zweite durch

ihren oxydirenden Einfluss auf das Alphaharz und bildet grüne Resinate mit Chlormetallen in weingeistiger Lösung.

Beide Harze reagiren in weingeistiger Lösung eben so fein, wie das Chlor und Jod in flüssiger Gestalt auf Guajak in flüssiger Form durch eine vorübergehende violette und blaue Färbung, während Eisenchlorid in gleicher Verdünnung mit derselben Schärfe unter grüner Modification in einer weingeistigen Lösung davon angezeigt wird. Ein chartirtes Reagens für die Chloride des Eisens, Kupfers, Goldes und Quecksilbers gehen ihre Auflösungen nicht ab.

Die bereits angezogenen Arbeiten von Unverdorben, Jahn, Thierry, Trommsdorff, Schacht, Sobrero u. A. über Guajakholz und -Harze (*Guajacin. Thierry, Annal. de Chim. XL. p. 306. — Guajaksäure. Thierry, ibid. XL. p. 305. — Guajakholz, falsches. Annal. der Pharm. XV. p. 323. — Ueber Guajakharz. Journ. de Pharm. et de Chim. 1844. p. 116.*) geben an: Guajacin und sublimirbare Säuren, Benzoe- und Guajaksäure. Sie haben aber unsere Kenntnisse über alle diese Stoffe noch nicht erschöpft und weisen nicht nach, in welcher gegenseitigen Beziehung sie ihrer Bildung nach stehen. Der Beitrag, den ich hier zu liefern wage, gehört auch dahin. Derselbe hatte anfangs nur den Zweck, jene interessanten Farbewandlungen zu studiren. Der Einfluss aber, welchen Chlor, Jod und salpetrige Säure, also kräftige Oxydationsmittel aussern, veranlasste mich, die weingeistige Auflösung des Guajakharzes mit Chlorgas in der Voraussetzung zu behandeln, dass unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Chloräthyl auf Kosten des Weingeistes auch eine Oxydation des so leicht den Sauerstoff im Entstehungsmomente absorbirenden Guajakharzes eintreten würde. Wie schon Schacht angiebt, erreicht man diesen Zweck nicht unter directem Einfluss des Sauerstoffes; auch nicht, wie Jahn richtig bemerkt, mittelst Uebertragung desselben durch Salpetersäure, weil durch letztere eine Reihe verwickelter Zersetzungs- und Verbindungsproducte schon unter der gemässigten Temperatur entstehen. Das Guajak wird danach in eine rothgelbe, schleimig-körnige, in Wasser lösliche

Masse übergeführt, die keinen oxydirenden und Färbung bewirkenden Einfluss auf die weingeistige Lösung des Guajakharzes hat.

Meine Voraussetzungen, auf diesem Wege die Farbwandlung des Guajaks durch das Harz selbst hervorzurufen, haben sich bestätigt, obgleich ich mir nicht verhehlen konnte, dass, nachdem das Guajakharz in drei verschiedene Harze zerlegt worden, ich mich auf einer sehr unrationellen Bahn der Forschung befände. Diesem scheint aber nicht so zu sein, wie sich aus dem Weiteren ergeben wird.

Um mir weiter über den Einfluss des Chlorgases auf die in Weingeist gelösten Harze überhaupt Kenntnisse zu verschaffen, behandelte ich eine Auflösung des dem Guajakharze so ähnlichen Benzoecharzes. Ich erhielt hinsichtlich der Zersetzung fast gleiche Resultate. Benzoeharz wird auf diese Weise in Benzoesäure und ein rothes Harz, das sich in zwei verschiedene krystallisirbare Harze durch Weingeist und Aether trennen lässt, zerlegt. Der über dem rothen Benzoecharze auf diese Weise erzeugte Rückstand hat den Geruch von Benzol. Diese Benzoeharze bewirkten in ihrem oxydirten Zustande und in Aetherweingeist gelöst, keine Färbung einer gleichen Auflösung des Guajaks, und können daher keine Chlorverbindungen sein.

Ganz gleiche Producte und Erscheinungen habe ich durch die oxydirende Wirkung des chlorsauren Kalis mit Salzsäure auf eine weingeistige Auflösung des Guajak- und Benzoecharzes erzielt; nur ist hier die Reaction zu rasch, um die stufenweise Verwandlung genügend wahrnehmen zu können.

Wird eine Lösung des Guajakharzes in Weingeist zu gleichen Theilen, dem Volumen nach, in ein Gefäss verdünnter Salzsäure von 1,120 gegossen, so entsteht eine lactirende Flüssigkeit, welche, wenn das Gefäss im Wasserbade erwärmt wird, beim Umrühren mit einem Glasstabe eine zusammenhängende Masse liefert, die in der Kälte erstarrt. Wird sie herausgenommen und in temperirtem

Wasser durch Malaxiren von der anhängenden Salzsäure möglichst befreit, so giebt sie eine grüne, seidenfadenziehende, glänzende Harzmasse. Die rückständige salzsaure Flüssigkeit bleibt etwas lactirend und sondert nach einiger Zeit einen tief-grünen krystallisirenden Rückstand, über welchem eine mit der Zeit immer mehr weinroth werdende Flüssigkeit verbleibt. Diese letztere der freiwilligen Verdunstung überlassen, sondert einen violetten, ebenfalls warzenförmigen krystallinischen Körper ab. Wird die Abdunstung jener Flüssigkeit durch Wärme unterstützt, so verbleibt nach Entfernung der ganzen Salzsäure ein rothbraun sich in Weingeist lösender rother Körper, der die Eigenschaften des von Trommsdorff beschriebenen Guajacins besitzt. Derselbe Körper wird aus der weingeistigen Lösung des durch Chlor ausgeschiedenen Harzes durch Verdunstung erhalten; er irisirt im amorphen, über eine Fläche verbreiteten Zustande in allen prismatischen Farben.

Eine Guajaklösung gleicher Art, gleicher Behandlung mit concentrirtem Essig unterworfen, lieferte ein Harz von gelblich weisser Farbe. Die rückständige Flüssigkeit enthält denselben Körper, der bei Behandlung mit Salzsäure entsteht, hier jedoch von gelblicher Farbe auftritt und in Weingeist gelöst violett erscheint. Er besitzt im höchsten Grade die kratzende Schärfe des Guajakharzes und darf daher für Guajacin angesehen werden.

Guajakharzsäure. — Hierunter verstehe ich das Product, das durch den Einfluss des Chlors auf eine weingeistige Lösung des Guajaks erzeugt wird. Es ist eine aus ihrer salzsauren weingeistigen Lösung sich in warzenförmigen orangefarbenen Krystallen abscheidende Masse, in Wasser unlöslich und aus ihren Lösungen durch solches in hellerer Farbe völlig ausscheidbar, leicht in alkoholisirtem Weingeist und in Aether löslich, aus welchen Lösungen sie durch Wasser unverändert gefällt wird; in gelinder Temperatur schmelzbar. In Weingeist oder Aether gelöst verliert sie nach längerer Zeit die Eigenschaft, gewöhnliches Guajakharz in seiner weingeistigen Auflösung in die bezüglichen Farben überzuführen. $\frac{1}{4}$ Gran dieses

Körpers zu gleichen Theilen des gewöhnlichen Guajakharzpulvers in einem Mörser mit Weingeist in flüssigen Zustand gebracht, vermag 400 Gran Milchzuckerpulver, wenn solches unmittelbar mit der erzeugten Tinctur verrieben wird, stark blau zu tingiren. Sein Eisenresinat vermag Weingeist constant saftgrün zu färben.

Ob diese Guajakharzsäure einen Aether bildet, darüber bin ich nicht zum Abschluss gekommen, obschon es zu vermuthen ist. Die von der gechlorten weingeistigen Auflösung des Guajakrückstandes erhaltene Flüssigkeit gab ein Destillat, das eigenthümlich nach Abzug des Chloräthyls den Guajakgeruch in angenehmster Art entwickelte und, der Luft ausgesetzt, einen violetten Körper absonderte. Der Destillationsrückstand nahm gleich jenem Körper durch Salzsäure eine violette Farbe an.

Das Irisiren und Absetzen eines violetten harzartigen Körpers aus jenem Destillate ist keine besondere Erscheinung, sondern eine allgemeine der Harze. Sie tritt namentlich besonders da ein, wo in Weingeist gelöste Harze im Destillationsgefäße niedergeschlagen werden. Nachdem der Weingeist mit den riechenden Principen der Harze abgezogen ist, erhält man weingeistwässrige Flüssigkeiten, die trübe und öfters irisirende violette Harze absetzen, z. B. bei Mastix und Myrrhe. — Mit in Weingeist gelöstem Kali und Ammoniak geht die Guajakharzsäure salzartige Verbindungen ein. — Durch Lichteinfluss wird sie nach und nach gebleicht.