gefüllt. (Die Form ist etwa so dick wie ein Daumen und ein Decimeter lang).

Alsdann schlägt man die Form mit dem Inhalte senkrecht auf eine harte Unterlage einige Zeit lang. Durch diese Operation wird die Masse dünner und entlässt die etwa eingeschlossenen Luftbläschen. Nach einigen Minuten fängt die Masse an sich zu erwärmen, man legt sie alsdann in einen warmen Backofen, die Masse wird hierin sehr heiss, so dass die Form reissen würde, wenn sie gelöthet wäre. Hält die Masse noch Luft eingeschlossen, so springt sie oft in Stücke. Nach etwa einer Stunde ist der Process beendet und die Cylinder können heraus genommen werden. Ich habe zu kleineren Versuchen hübsche Cylinder in dicken Höllensteinformen erhalten. Die Magnesiacylinder geben ein brillantes Licht, sind aber nicht so haltbar wie die Kalkeylinder.

Chlormagnesiumcylinder von basischem Chormagnesium. Ein Theil gebrannter Magnesia, etwa 20 Gramme, wird mit Salzsäure versetzt und zwar mit so viel, dass die Masse dickflüssig wird, hierauf wird so viel gebrannte Magnesia zugesetzt, dass ein dicker Teig entsteht. Im Uebrigen wird dann wie bei der Bereitung der Magnesiacylinder verfahren.

Diese Cylinder erhalten ein porzellanartiges Ansehen, geben ein schönes Licht, nutzen aber rasch ab und belästigen sehr durch die ekelhaften Dämpfe, welche sie beim Glühen entwickeln.

Ueber den Farbstoff der Faulbaumrinde.

Von August Faust, z. Z. in der Rathsapothke des H. Dr. Jordan zu Göttingen.

(Gekrönte Preisschrift der Hagen - Buchholz'schen Stiftung.)

Bekanntlich ist die Faulbaumrinde wiederholt chemisch bearbeitet worden, ohne dass die Arbeiten die chemische Natur ihres Farbstoffes genügend aufgeklärt hätten. In Folge dessen hat das Directorium des Norddeutschen Apothekervereins diesen Gegenstand zu einer Preisfrage gewählt, welche zugleich

die Beziehung des Farbstoffes Frangulin zur Chrysophansäure, wie auch die Erkennung des Frangulins in Auszügen darzuthun hatte. Ich habe versucht, die verschiedenen Angaben über den Farbstoff zu prüfen und sie einer einheitlichen Lösung entgegen zu führen.

Was die Literatur über diesen Gegenstand anbelangt, so erwähne ich die ältern Arbeiten kaum mehr als dem Namen nach, da sie für uns jetzt kein Interesse mehr haben.

G. F. Ferber*) in Hamburg bearbeitete die Faulbaumarinde zuerst 1828 und fasste seine Schlüsse in fünf Sätzen zusammen; diese Arbeit hat für uns keinen Werth mehr.

Hierauf hat Biswanger**) über die Rinde des Stammes und der Wurzel des Faulbaums eine Arbeit veröffentlicht, worin er angiebt, dass die Bestandtheile beider gleich seien, höchstens in der Menge differiren. Er stellte seine Arbeit in zehn Sätzen zusammen, von denen uns nur der zweite interessiren kann. Dieser erwähnt einen gelben, krystallisirten Farbstoff, das Rhamnoxanthin.

Buchner***) erhielt das Rhamnoxanthin darauf ebenfalls unrein und beobachtete, dass es unter ihm unbekannten Umständen statt in gelben in morgenrothen, federartigen Krystallen sublimirt, und hält diese letztern für eine Modification des Rhamnoxanthins. In neuerer Zeit†) ergänzte Buchner seine Angaben dahin, dass dieser Stoff ein Zersetzungsproduct des Rhamnoxanthins sei und verspricht Fortsetzung seiner Versuche, die bis jetzt nicht erschienen ist.

Dann machte Winkler††) darüber Beobachtungen bekannt, die von weiter keinem Belange sind.

Wichtiger als diese Arbeiten waren die Untersuchungen Casselmanns.†††) Dieser stellte das Rhamnoxanthin zuerst

* *) Repertorium für Pharmacie III. 4. S. 145.

**) Daselbst (3). IV. 47. 145. Ann. Chem. Pharm. 76. 356.

***) Annalen Chem. Pharm. 87. 218. Zeitschr. für Chemie 1865, 699.

†) Zeitschrift für Chemie 1865, 699.

††) Neues Repert. für Pharmacie. 4. 145.

†††) Annalen Chem. Pharm. 104. 77.

rein dar und nannte es Frangulin, übersah dabei allerdings die chemische Natur des Frangulins, berechnete deshalb aus seinen Analysen eine zu niedrige Formel dafür, und liess in Folge dieser Umstände das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Frangulin, die s. g. Nitrofrangulinsäure in schwer zu begreifenden Beziehungen zum Frangulin selbst.

Endlich hat Kubly *) in neuerer Zeit eine Untersuchung über die Faulbaumrinde veröffentlicht, deren Ergebnisse folgende sind. Die Rinde enthält nach ihm:

- 1) Ein wirksames Princip, analog der Cathartinsäure.
- 2) Ein Glykosid, das Avornin.
- 3) Eine Säure, Spaltungsproduct des Avornins.
- 4) Ein amorphes Harz, ebenfalls Spaltungsproduct des Avornins.

Diese Arbeiten geben genügenden Stoff zum Nachdenken; es galt zunächst durch geeignete Wiederholung der Versuche die Arbeiten zu prüfen und in einen Zusammenhang zu bringen. Der Gedanke lag nahe, dass die verschiedenen angegebenen Körper: Rhamnoxanthin, Frangulin, Avornin und dessen Spaltungsproducte, wie auch Buchner's roth krystallisirender, federartiger Körper aus einer Quelle abzuleiten und nur in Folge der mehr oder minder energisch einwirkenden Darstellungsmethode aufgetreten seien. Dieser Gedanke leitete mich bei meinen Arbeiten. Hiernach musste die Faulbaumrinde einer aufeinander folgenden Ausziehung:

- 1) durch destillirtes Wasser,
- 2) durch ammoniakalisches Wasser,
- 3) durch ätznatronhaltiges Wasser

in ~~der~~ Hitze unterworfen, und die einzelnen Auszüge für sich auf ihre Farbstoffe untersucht werden. Ferner habe ich (hierbei aber jedesmal neue) Faulbaumrinde 1) durch Alkohol und 2) durch sodahaltiges Wasser ausgezogen und auch diese Auszüge für sich untersucht.

*) Pharm. Zeitschrift für Russland. Jahrg. V. Heft 3.

1) Wässriger Auszug, nach Kubly dargestellt; dessen wirksames Princip, so wie Avornin und Avorninsäure.

5 Pfund Faulbaumrinde wurden in einer bedeckten zinnernen Blase zweimal je 1 Stunde mit dest. Wasser ausgezogen, die abgepressten und colirten Flüssigkeiten im Dampfbade zu einem dünnen Syrup eingeengt und dieser erkaltet mit einem gleichen Volum 90grädigem Alkohol gemischt. Die fast klare Mischung wurde filtrirt und mit der fünffachen Menge Alkohol von 90° ausgefällt. Die niedergefallenen braunen Flocken stellten Kubly's „wirksames Princip der Faulbaumrinde“ dar; ich werde weiter unten darauf zurückkommen.

In dem alkoholischen Filtrat hatte ich Kubly's Avornin zu suchen. Zu diesem Zwecke destillirte ich den Alkohol grösstentheils ab, verdampfte den Rückstand zur dünnen Extractconsistenz, löste wieder in starkem Alkohol und fällte mit Aether aus. Das Avornin war jetzt in der ätherischen Lösung. Nach dem Abfiltriren von dem entstandenen Niederschlag wurde das Filtrat wieder abdestillirt, der Rückstand in starkem Alkohol gelöst und mit Aether nochmals ausgefällt. Hierauf wurde die Lösung filtrirt, von dieser der Aether abdestillirt, und die rückständige alkoholische Lösung durch Wasser ausgefällt, die entstandenen braunrothen Flocken auf einem Filter gesammelt und mit Wasser einigemal ausgewaschen. Das Waschwasser lief röthlich gefärbt ab, und färbte sich mit Ammoniak roth, zum Beweise, dass der Niederschlag in Wasser nicht ganz unlöslich war. Dieser flockige, braunrothe Niederschlag musste das Avornin sein; er wurde wiederholt aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, mit Wasser ausgewaschen und endlich getrocknet. — Wenn ich bei der Reinigung dieses s. g. Avornins etwas von Kubly's Angaben*) abgewichen bin, so war dies nur in unwesentlichen Punkten und hatte eine bessere Reinigung zum

*) Pharm. Zeitschrift für Russland. Jahrgang V. Heft 3.

Zwecke. — So dargestellt und noch nicht getrocknet, stellte das Avornin unter dem Mikroskope bräunlich rothe Kugeln dar, die kein besonderes Vertrauen für Reinheit einflössten. Getrocknet war es eine bräunliche Masse, die sich in fixen Alkalien braunroth auflöste und aus dieser Lösung durch Säuren mit hellerer Farbe wieder abgeschieden wurde. Die alkoholische Lösung des Avornins mit Salzsäure gekocht, zersetzt sich, wie Kubly richtig angiebt, in Zucker und Avorninsäure, unter Abscheidung einer amorphen schmutzigen gefärbten Substanz. Letztere hält Kubly ebenfalls für ein Spaltungsproduct seines Avornins und nennt es einstweilen „amorphes Harz.“ Wenn wir unten die Natur des Frangulins erst etwas näher kennen gelernt haben, werden wir uns überzeugen, dass dieses „amorphe Harz“ nur eine Verunreinigung des s. g. Avornins ist und dazu gedient hat, Kubly irre zu führen. Das Frangulin ist nemlich ein Glykosid, was die bisherigen Bearbeiter desselben übersehen haben, und Kubly's Avornin nichts anderes als unreines Casselmann'sches Frangulin. Beide liefern dieselben Spaltungsproducte, die s. g. Avorninsäure, die ich deshalb von jetzt an auch Frangulinsäure nennen werde. Hierbei will ich bemerken, dass das Frangulin wie auch die Frangulinsäure hartnäckig den amorphen Zustand beibehalten, wenn sie noch irgend wie verunreinigt sind.

Kubly's wirksames Princip der Faulbaumrinde, welches ich durch Fällen des wässrigen, eingedickten Auszugs der Rinde mit Alkohol in braunen Flocken erhielt, wurde nach seiner Angabe weiter gereinigt, durch Auflösen in Wasser und Versetzen mit Salzsäure, Sammeln des entstandenen Niederschlags, Auswaschen desselben mit Wasser, Wiederauflösen in schwächerem Weingeist unter Erwärmen, Ausfällen mit absolutem Alkohol und Trocknen.

So erhalten hatte das „wirksame Princip“ eine dunkle Farbe und bot gar keinen Anhalt für chemische Reinheit. Ich konnte mich deshalb auch nicht zu einer Elementaranalyse einer chemisch so schlecht charakterisirten amorphen Sub-

stanz entschliessen. Ebenso habe ich ihre Wirkung auf den Organismus nicht untersucht. In unserer Zeit, wo die neuere Medicin immer mehr von der Anwendung der Extracte abkommt, und Vegetabilien am liebsten als Aufguss, Abkochung oder Pulver anwendet, kann dem Arzneischatze durch Einverleibung eines Mittels, das am Ende nichts anderes ist, als ein gereinigtes Extract, nichts gedient sein. Am wenigsten ist dies aber bei der Faulbaumrinde der Fall, deren wässrige Abkochung zu den angenehmsten und gebräuchlichsten Arzneimitteln gehört.

2. Ammoniakalischer Auszug.

Die zweimal mit destillirtem Wasser heiss erschöpfte Faulbaumrinde, wurde jetzt im heissen Dampfbade mit dest. Wasser ausgezogen, welchem ungefähr 5 Procent Salmiakgeist zugesetzt waren, die abgepresste und colirte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, der entstandene Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und zerrieben.

Letzteres ging ziemlich schwer von Statten. Hierauf wurde der gepulverte Niederschlag zweimal mit Alkohol unter Zusatz von Bleizucker ausgekocht, heiss abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt. Die entstandene rothe Bleiverbindung wurde mit Alkohol ausgewaschen, unter Alkohol vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, hierauf zum Kochen erhitzt und heiss abfiltrirt. Beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser entstand ein gelber Niederschlag, der gesammelt, gewaschen, getrocknet, zur Entfernung des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff, einigemal mit Benzin ausgekocht, und dann in Weingeist kochend gelöst wurde. Ein Tropfen dieser Lösung auf einem Objectglase verdunstet, liess unter dem Mikroskope Krystalle von Frangulinsäure in langen, morgenrothen Nadeln, neben einem gelben Krystallpulver erkennen. Letzteres war, wie ich mich später überzeugte, Casselmann's Frangulin; es trat hier in verhältnissmässig geringer Menge auf.

3. Auszug mit ätznatronhaltigem Wasser.

Die Rinde, welche durch heissess destillirtes und durch ammoniakalisches Wasser erschöpft war, wurde endlich noch mit dest. Wasser heiss ausgezogen, dem einige Procente Aetznatron zugegeben waren. Die Colatur wurde mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag auf Frangulin und Frangulinsäure weiter so behandelt, wie ich es bei dem ammoniakalischen Auszuge beschrieben habe. — Es sei hier bemerkt, dass die Reinigungsmethode mit unwesentlichen Abänderungen dieselbe ist, welche Casselmann bei seinem Frangulin eingeschlagen und angegeben hat. — Hier resultirte nur noch wenig Frangulinsäure.

Faulbaumrinde mit sodahaltigem Wasser zuerst heiss ausgezogen und der Auszug in der beschriebenen Weise weiter verarbeitet, gab ebenfalls fast nur Frangulinsäure. — Während ich diese Versuche anstellte und ehe ich die verschiedene Wirkung von ammoniakalischem Wasser im Gegensatze zu soda- und ätznatronhaltigem Wasser auf die Faulbaumrinde erkannte, hatte ich eine grosse Menge Rinde mit ätznatronhaltigem Wasser ausgekocht und in obiger Weise auf Frangulin verarbeitet; ich erhielt sehr wenig Frangulin neben der vielleicht 20fachen Menge Frangulinsäure. — Ich will hier daran erinnern, dass die Reinigung der Frangulinsäure eine schwierige, kostspielige Arbeit ist; ich konnte sie von dem begleitenden Schwefel (aus dem Schwefelwasserstoff) und von ihren andern amorphen Begleitern nur dadurch trennen, dass ich sie wiederholt in absolutem Alkohol löste und dann aus dieser Lösung durch Benzin (des Handels) fällte. Bleiben nun zwar in der überstehenden Flüssigkeit nicht geringe Mengen Frangulinsäure, so war diese Methode doch die einzige, welche mich zu einem reinen Präparate führte. — Die Ausbeute an Frangulinsäure ist eine äusserst geringe, sie beträgt etwa $\frac{1}{10}$ Procent. — Von dem Frangulin erhielt ich im Ganzen sehr wenig. Aus dem ammoniakalischen Auszug und dem Auszuge mit Aetznatron zusammen 0,6 Gramm. Das Frangulin liess sich von der Frangu-

linsäure, wegen seiner geringern Löslichkeit in Alkohol, leicht trennen.

Endlich hielt ich es für interessant, zu erfahren, welche Farbstoffe Alkohol aus der Faulbaumrinde zieht. Ich übergoss 2 Pfund Rinde mit Alkohol von 90° , liess 3 Tage bei $25 - 30^{\circ}$ stehen, presste ab, destillirte den Alkohol theilweise ab, versetzte mit Bleizucker und fällte nach dem Abfiltriren das Filtrat mit Bleiessig aus. Mit dem Bleiessigniederschlag verfuhr ich weiter, wie oben angegeben. Hierbei erhielt ich nur Frangulin, zum Beweise, dass die Frangulinsäure nicht als solche in der Rinde enthalten war, sondern erst bei der Bearbeitung, d. h. bei der Einwirkung der Alkalien in der Hitze, gebildet wurde. Die Menge des erhaltenen Frangulins war äusserst gering; es kann dies nicht auffallen, da wir wissen, dass die Löslichkeit des Frangulins in kaltem Alkohol unbedeutend ist, und Alkohol jedenfalls nicht wie Wasser, andere Körper mit auszieht, welche dann das Frangulin veranlassen mit in Lösung zu gehen.

Das Frangulin, $C_{20}H_{20}O_{10}$, besitzt die von Casselmann angegebenen Eigenschaften. Es sind gelbe, unter dem Mikroskope krystallinische Massen. Casselmann giebt an, unter dem Mikroskope quadratische Tafeln erkannt zu haben. Ich habe weder an meinem Frangulin noch an dem Frangulin, welches Casselmann selbst dargestellt und ich mir zum Vergleiche verschafft hatte, quadratische Tafeln erkennen können. Dagegen will ich aber die Frage über die eigentliche Krystallform einstweilen offen lassen. Mein Frangulin schmilzt bei $226^{\circ}C$. Das Frangulin Casselmann's, nach meiner vergleichenden Bestimmung, bei $225^{\circ}C$. — Casselmann selbst giebt den Schmelzpunkt seines Frangulins zu ungefähr 249° an. — Ich will hier bemerken, dass ich die Schmelzpunktbestimmungen nach der jetzt gebräuchlichen Weise, durch Befestigen einer fein ausgezogenen Glasröhre, welche eine Kleinigkeit der betreffenden Substanz enthält, mittelst eines Gummiringes an ein Thermometer und durch Eintauchen dieses so vorgerichteten Thermometers in sich allmählig erwärmendes Paraffin, machte. — Diese Art

der Schmelzpunktbestimmungen gewährt bekanntlich die grösste Schärfe.

Alkalien lösen das Frangulin, wie schon Casselmann angiebt, mit intensiver, prachtvoll purpurrother Farbe auf. Ammoniak lässt es anfangs farblos, nach und nach wird die Farbe röther, bis endlich vollständige Lösung eintritt. — Säuren fallen die Lösungen des Frangulins in Alkalien gelb aus; dieser gelbe Niederschlag wird wohl Frangulinsäure sein. — Es hat mir eben so wenig wie Casselmann gelingen wollen, aus Frangulin mit Basen Salze zu erhalten. — Löst man Frangulin in heissem Alkohol, versetzt die Lösung mit etwa $\frac{1}{3}$ Volum Salzsäure und kocht das Gemisch einige Minuten, so spaltet es sich in Zucker und Frangulinsäure. Ich habe diesen Versuch wiederholt und mit gleichem Erfolg mit meinem Frangulin, und dem von Casselmann selbst bereiteten, angestellt. Beim Verdünnen der alkoholischen Frangulinsäurelösung mit Wasser scheidet sich Frangulinsäure ab. Im Filtrat lässt sich nach dem Uebersättigen mit kohlen. Natron und Verdampfen des Alkohols, mit Fehling'scher Lösung der Zucker nachweisen. — Leider hatte ich zu wenig Frangulin erhalten, um seine Spaltungsproducte quantitativ bestimmen oder auch nur einige Elementaranalysen damit vornehmen zu können. Allein nach Betrachtung des von Casselmann dargestellten Frangulins zweifle ich nicht, dass sein Präparat rein und so die von ihm gefundene procentische Zusammensetzung richtig ist; ich werde letztere einstweilen beibehalten, bis ich sie später selbst controliren kann. Nur muss ich seine Formel $C_6 H_6 O_3$ um $3\frac{1}{3}$ mal vergrössern und in $C_{20} H_{20} O_{10}$ verwandeln. Diese Formel gewährt, wie wir weiter unten sehen werden, den Beziehungen des Frangulins zu seinen Spaltungsproducten den natürlichsten Zusammenhang.

An eine Identität dieses Frangulins mit der Chrysophansäure ist nicht mehr zu denken. Die besser studirte Chrysophansäure ist kein Glykosid, hat eine andere procentische Zusammensetzung und ihr Schmelzpunkt

liegt*) bei 162° . Dagegen werden wir später einfache Beziehungen zwischen der Chrysophansäure und der Frangulinsäure erkennen.

Hier könnte aber die Frage auftreten, ob das Frangulin etwa mit dem s. g. Chrysophan, welches Kubly kürzlich beschrieb und welches als Spaltungsproduct erst die Chrysophansäure geben soll, identisch sei. Ich habe leider diese Arbeit Kubly's**) zu spät gelesen, um seine Angaben noch experimentell prüfen zu können. Allein schon die Beschreibung der Eigenschaften des Chrysophans spricht gegen eine solche Identität. Kubly beschreibt sein Chrysophan als ein goldschweifelfarbiges, orangegelbes Pulver, welches bei 145° schmilzt, und sich nach einiger Zeit klar und mit citronengelber Farbe in Wasser löst. — Frangulin ist rein citronengelb, schmilzt bei 226° und ist im Wasser so gut wie unlöslich. Endlich müssten die Spaltungsproducte beider Glykoside dieselben sein, und dies ist entschieden nicht der Fall. Gerhardts giebt der Chrysophansäure die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ und neuere Bearbeiter derselben, wie H. Müller, unterstützen sie. Bestätigen sich meine Analysen durch weitere Derivate, so hat die Frangulinsäure die Formel $C_{14}H_{10}O_5$, und unterscheidet sich von der Chrysophansäure durch einen Mehrgehalt von 1 O im Molekül. Es ist hiernach sehr wahrscheinlich, dass man durch Behandeln der Bromchrysophansäure $C_{14}H_9BrO_4$ mit Silberoxyd, event. Schmelzen derselben mit Aetzkali, zur Frangulinsäure oder einem isomeren Körper von der Formel $C_{14}H_{10}O_5$ übergehen könne.

Frangulinsäure, $C_{14}H_{10}O_5$. Sie bildet sich, wie oben erwähnt, neben Zucker aus dem Frangulin nach der Gleichung:

*) Nach meiner eignen Bestimmung in Uebereinstimmung mit andern Angaben. Siehe Wöhler's Grundriss der org. Chemie von Fittig bearbeitet. 7. Aufl. 1868. Seite 298.

**) Pharm. Zeitschrift für Russland. VI. 603 -- 627. Auch Wiggers Jahresbericht 1867.

Zu ihrer Darstellung in etwas grösserem Maassstabe kocht man Faulbaumrinde mit ätznatronhaltigem Wasser aus und verföhrt mit der Abkochung wie oben beschrieben.

Die Frangulinsäure bildet eine goldschwefelfarbige, leichte Krystallmasse. Unter dem Mikroskope stellt sie lange Säulen dar. Lässt man sie dagegen aus einer verdünnten alkoholischen Lösung auf einem Objectglase krystallisiren, so erhält man prachtvolle röthliche Nadeln, die oft sternförmig gruppirt sind. Oft sind diese Nadeln gebogen; wodurch diese Biegung hervorgebracht wird, habe ich noch nicht erkannt; ich glaube fast, dass hierbei unwesentliche Verunreinigungen im Spiele sind. Lässt man die Frangulinsäure aus einer concentrirten alkoholischen Lösung auf einem Objectglase krystallisiren, so erhält man sie oft in Krystallanhäufungen, welche an ausgeschweifte längliche Tafeln erinnern, und oft beinahe amorph erscheinen. Ehe mir dieser Umstand bekannt war, habe ich geglaubt, zwei Körper unter den Händen zu haben. Denn diese eigenthümliche Gruppierung kleiner Krystallnadeln tritt auch neben den langen Nadeln mitunter auf, wenn sich die ursprünglich verdünnte Lösung der Frangulinsäure durch Verdampfen concentrirt.

Erst als ich aus einer concentrirten alkoholischen Lösung der Frangulinsäure diese eigenthümlichen, länglichen, geschweiften Krystallanhäufungen, aus derselben Lösung nach weiterem Verdünnen mit Alkohol neben diesen Krystallanhäufungen auch wohlausgebildete Nadeln, und endlich bei noch weiterem Verdünnen der ursprünglichen Lösung mit Alkohol nur Nadeln bekam, war ich überzeugt, dass ich es nur mit einem Körper zu thun hatte, dessen Krystalle sich, je nach der Concentration ihrer alkoholischen Lösung, verschieden gruppiren.

Die Frangulinsäure ist leicht löslich in heissem und auch noch reichlich löslich in kaltem Alkohol und Aether; in Wasser löst sie sich schwer. Ferner löst sie sich in den wässrigen Lösungen der Alkalien und des Ammoniaks mit prachtvoll rother Farbe auf; Säuren scheiden sie aus diesen Lösungen unverändert ab. Chloroform und Benzin lösen sie

auch etwas. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen $248 - 250^{\circ}$ C. Die Frangulinsäure wird in ammoniakalischer Lösung durch alkalische Erden und viele Metallsalze meistens röthlich gefällt. Doch sind diese Verbindungen unansehnlich, weshalb ich auch keine derselben analysirt habe. Bleiessig fällt sie namentlich schön roth. Brom fällt sie ebenfalls aus ihrer alkoholischen Lösung als schwer lösliches Bromsubstitutionsproduct. Rothe, rauchende Salpetersäure löst die Frangulinsäure; nach dem Verdünnen dieser Lösung mit Wasser und Verdampfen im Wasserbade bleibt eine rothe krystallinische Masse. Ich hatte zu wenig Frangulinsäure, um genügend nitriren zu können. Diese nitrirte Säure wird wohl dieselbe sein, welche Casselmann als Nitrofrangulinsäure beschreibt und durch Behandeln seines Frangulins mit rauchender Salpetersäure neben Oxalsäure erhalten hat. Hierbei wird eine Spaltung des Glykosid's Frangulin eingetreten, die abgespaltene Frangulinsäure nitriert, und der abgeschiedene Zucker in Oxalsäure verwandelt worden sein.

0,853 Gr. lufttrockner Frangulinsäure verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0505 Gr. Wasser = 5,92%.

0,299 Gr. Frangulinsäure verloren bei 120° 0,018 Gr. Wasser = 6,02%.

0,38 Gr. Frangulinsäure verloren bei 120° 0,024 Gr. Wasser = 6,32%.

0,2507 Gr. bei 120° getrockneter Frangulinsäure gaben beim Verbrennen 0,599 Gr. $\text{CO}^2 = 65,16\%$ C und 0,0893 Gr. $\text{H}_2\text{O} = 3,96\%$ H.

0,188 Gr. gaben beim Verbrennen 0,449 Gr. $\text{CO}_2 = 65,13\%$ C und 0,0645 Gr. $\text{H}_2\text{O} = 3,81\%$ H.

Für $\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_5 + \text{H}_2 \text{O}$.

	berechnet	gefunden
C_{14}	168 — 65,12	65,12 65,16
H_{10}	10 — 3,88	3,81 3,96
O_5	80 —	
	<hr/> 258	
H_2O	18 6,52	5,91 6,02 6,32
	<hr/> 276.	

Dibromfrangulinsäure, $C_{14}H_8Br_2O_5$. Wird leicht erhalten, wenn man in eine alkoholische Lösung von Frangulinsäure Brom im Ueberschuss träufelt; sie fällt alsdann als ein hellrothes Krystallpulver zu Boden, da sie in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist. Man erhält die Dibromfrangulinsäure auf diese Weise übrigens nicht frei von Monobromfrangulinsäure, weshalb die Analysen einen zu hohen Kohlenstoff und zu niedrigen Bromgehalt ergeben. Die Dibromfrangulinsäure ist eine hellrothe, sehr leichte Krystallmasse, die unter dem Mikroskope feine, kurze Nadeln erkennen lässt.

0,7035 Gr. Dibromfrangulinsäure verloren bei 120° 0,0105 Gr. Wasser = 1,5%.

0,141 Gr. bei 120° getrocknete Säure gaben 0,120 Gr. AgBr = 0,0511 Gr. Br = 36,35%.

0,1844 Gr. Säure gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem blanken metallischen Kupfer 0,2895 Gr. CO_2 = 42,82% C und 0,039 Gr. H_2O = 2,35% H.

0,1708 Gr. Säure, ebenso verbrannt, gaben 0,268 Gr. CO_2 = 42,79% C und 0,037 Gr. H_2O = 2,41% H.

Für $C_{14}H_8Br_2O_5$

	berechnet:	gefunden:
C_{14}	— 168 — 40,32	42,82 42,79
H_8	— 8 — 1,92	2,35 2,41
Br_2	— 160 — 38,46	36,20
O_5	— 80	

416.

Neben der Frangulinsäure tritt noch ein zweiter Körper in sehr geringer Menge auf, der mit ihr grosse Aehnlichkeit hat und in naher Beziehung zu ihr zu stehen scheint. Ich nenne ihn einstweilen Difrangulinsäure; er scheint zur Frangulinsäure in dem Verhältnisse eines Anhydrides zum Hydrate zu stehen und durch Wasseraustritt aus letzterem entstanden zu sein: $2(C_{14}H_{10}O_5) - H_2O = C_{28}H_{18}O_9$.

Oder, wenn das Radical der Frangulinsäure $C_{14}H_9O_4$ ist, durch Eintritt dieses Radicals an die Stelle von Wasserstoff in einem andern Atom Frangulinsäure: $C_{14}H_9(C_{14}H_9O_4)O_5$.

Durch die Arbeiten Rochleders sind uns ja solche Verbindungen im Pflanzenreiche bekannt geworden.

Diese Difrangulinsäure, $C_{28}H_{18}O_9 + 2H_2O$, habe ich hauptsächlich aus den Rückständen von der Bereitung der Frangulinsäure gewonnen, namentlich aber durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff derjenigen Fällungen, welche bei der Reinigung des Frangulins durch Bleizucker erhalten wurden. Die Difrangulinsäure hat grosse Aehnlichkeit mit der Frangulinsäure, sie ist aber dunkler roth und schillert oft eigenthümlich. Auf einem Objectglase aus alkoholischer Lösung verdunstet, bildet sie unter dem Mikroskop prachthvolle radförmig gruppirte Nadeln. Brom fällt sie ebenfalls aus ihrer alkoholischen Lösung als Substitutionsproduct. — Ihr Schmelzpunkt liegt, wie der der Frangulinsäure, zwischen $248 - 250^{\circ}C$. Diese Uebereinstimmung der Schmelzpunkte scheint davon herzurühren, dass bei der Temperatur des Schmelzens oder kurz vorher die Frangulinsäure in Difrangulinsäure übergeht.

0,9885 Gr. Difrangulinsäure verloren bei 120° 0,06 Gr. Wasser = $6,07\%$.

0,665 Gr. Difrangulinsäure verloren bei 120° 0,0425 Gr. Wasser = $6,4\%$.

0,1755 Gr. bei 120° getrocknete Difrangulinsäure gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,432 Gr. $CO_2 = 67,13\%$ C und 0,0642 Gr. $H_2O = 4,06\%$ H.

0,188 Gr. Säure gaben 0,462 Gr. $CO_2 = 67,02\%$ C und 0,0705 Gr. $H_2O = 4,17\%$ H.

Für $C_{28}H_{18}O_9 + 2H_2O$

berechnet:	gefunden:
C_{28} — 336 — 67,47	67,44 67,02
H_{18} — 18 — 3,62	4,06 4,17
O_9 — 144	
498	
$2H_2O$ 36 — 6,74	6,4 6,07
534.	

Beim Schlusse dieses chemischen Theiles meiner Abhandlung kann ich mich einiger kritischen Betrachtungen über dieselbe

nicht enthalten. Wenn es hiernach auch feststeht, dass Rhamnoxanthin und Avornin nur mehr oder weniger verunreinigtes Frangulin sind, und dass dasselbe Glykosid Frangulin weder mit Chrysophan noch mit der Chrysophansäure identisch ist, wenn es ferner feststeht, dass die Avorninsäure und Buchners rothes Zersetzungsproduct seines Rhamnoxanthins nur ein Spaltungsproduct des Frangulins, die Frangulinsäure eventuel die Difrangulinsäure, bilden, so ist hiermit die chemische Zusammensetzung des Frangulins, die Beziehung zu seinen Spaltungsproducten, und endlich die Beziehungen dieser zu einander noch keineswegs in der Weise bestätigt, wie dies eine gut ausgeführte chemische Arbeit erfordert. Wenn ich dies bis jetzt nicht habe leisten können, so lag der Grund darin, dass ich zu wenig dieses kostbaren Materials besass, um durch hinreichend daraus dargestellte Derivate die Formeln erhärten zu können. Zu diesem Zwecke habe ich jetzt noch einen Centner Faulbaumrinde verarbeitet und hoffe, wenn ich neues Material besitze, noch im Laufe dieses Jahres obige Fragen zum Abschlusse zu bringen.

Von Präparaten folgen bei:

- 1) Avornin Kubly's = unreines Frangulin.
- 2) Frangulin.
- 3) Frangulinsäure und Dibromfrangulinsäure.
- 4) Difrangulinsäure.

5) Chrysophansäure. Letztere aus Rhabarber von mir in derselben Weise wie Frangulin dargestellt. Sie stellt unter dem Mikroskope gelbe, rhombische Tafeln dar und schmilzt bei 162°C. — Sämmtliche Präparate sind mit ihren Namen ezeichnet.

Zur Nachweisung der Faulbaumrinde in Auszügen.

Die Nachweisung der Faulbaumrinde in Auszügen wird keine Schwierigkeiten haben, wenn diese nur von Aloë, Lerchenschwamm, Safran und dergleichen begleitet wird. Die entschiedene Röthung solcher wässriger wie alkoholischer