Theil eingewachsen, wie der Anatas. Der Rutil kommt ebenso vor; in der vortrefflichen Sammlung Schweizer Mineralien des Herrn Wisser in Zürich sah ich kleine Quarzkrystalle auf der Spitze der Rutilnadeln sitzen, wie die Schwerspathkrystalle auf den Antimonglanzadeln von Kapnik. Unter den Mineralien des Berliner Museums befindet sich ein Stück vom Grieserthal, auf welchem eine Brookittafel zwei kleine Anataskrystalle umschliesst. Vom Rath hat ein solches Verhältniss zwischen Brookit und Anatas ebenfalls beobachtet *), sah aber auch zuweilen den Anatas auf dem Brookit aufsitzen. Die Bestimmung, in welcher Altersfolge und unter welchen Umständen die drei Zustände der Titansäure sich in der Natur gebildet haben, muss also weiteren Nachforschungen vorbehalten bleiben.

XXXIII.

Bemerkungen über Copaivabalsam.

Von

F. A. Flückiger.

(A. d. Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie vom Verf. mitgetheilt.)

Die Harzsäfte unserer meisten Abietineen sind bei ihrem Austritte aus dem lebenden Pflanzenorganismus vollkommen klar und gleichartig flüssig, trüben sich aber schon bei langsamem Herabsickern an den Stämmen und werden endlich durch allmähliches Eintrocknen an der Luft körnig und mehr oder weniger fest. Verfolgt man diese Veränderungen mit Hülfe des Mikroskops unter Herbeiziehung des Polarisationsapparates, so erkennt man als Ursache der Trübung sofort das Auftreten von Krystallen, welche äusserst charakteristisch aussehen, indem sie häufiger von krummen als von geraden Flächen begrenzt sind. Dass aus diesen krystallinisch gewordenen Harzen oder Terpentinen durch einfache chemische Behandlung Krystalle abgeschieden werden können, ist eine

*) Zeitschr. d. geol. Ges. von 1862, S. 417.

längst bekannte Thatsache, es ist aber das Verdienst Maly's, in der Aufnahme von Wasser die Erklärung für jene Veränderungen der Abietineen-Harze erkannt zu haben. Seit zwei Jahren bewahre ich farblose Tropfen des an *Abies excelsa* ausgeflossenen Terpentins, welche ganz frisch in ein getrocknetes und nachher sorgfältig verschlossenes Gläschen gefasst wurden und sich vollkommen klar erhalten haben. Tropfen desselben Terpentins mit etwas Wasser in gleicher Weise aufgehoben, trübten sich alsbald durch die erwähnten Kryställchen.

Werden die Abietineen-Harze oder Terpentine technisch durch Destillation vom Terpentinöl getrennt und der Rückstand des Colophoniums auch durch Schmelzen bei etwas erhöhter Temperatur entwässert, so ist dieses Product immer vollkommen klar und amorph. Dünne Splitter des Colophoniums erweisen sich unter dem Polarisationsmikroskop nicht doppelt brechend, nicht krystallinisch, auch dreht dasselbe, beiläufig erwähnt, die Rotationsebene nicht und reagirt in Weingeist gelöst nicht sauer. Pulvert man aber das Colophonium und schüttelt es sehr anhaltend bei einer 60 bis 80° C. nicht übersteigenden Temperatur mit Wasser, so erkennt man mikroskopisch sehr leicht, dass nach einigen Wochen die Masse grossentheils Krystallgefüge angenommen hat. Es ist begreiflich, dass diese Umwandlung nur langsam vor sich gehen muss, wenn sie wirklich auf dem Eintritte von Wasser in das Molekül des Colophoniums beruht, indem das letztere in Wasser so gut wie unlöslich ist. Setzt man bei diesem Versuche aber dem Wasser gleichviel absoluten Alkohol zu, so schreitet die Krystallisation des Colophoniums schon rascher vor, noch schneller bei Anwendung eines Weingeistes von ungefähr 70 Gewichtsprocenten Alkoholgehalt. In diesem Falle besonders findet man bald die ganze Menge des Colophoniums in mikroskopische Krystalle umgebildet, die nun auch saure Reaction sowie Circularpolarisations-Vermögen angenommen haben. Unzweifelhaft liegt dem Vorgange eine Wasseraufnahme zu Grunde, wie sich durch die Vermehrung des Gewichtes leicht darthun lässt.

Die so entstandenen Krystalle sind vermuthlich identisch

mit den zuerst erwähnten in den Terpentininen auftretenden. Maly hat die ersteren unter dem Namen *Abietinsäure* genau beschrieben *) und gezeigt, dass das Colophonium in der That als Anhydrid dieser Säure aufzufassen ist.

Es scheint, dass sich die Mehrzahl der verschiedenen Terpentine in dieser Hinsicht gleich verhalten, dass nämlich ihr amorphes Harz in der Natur durch Vermittelung des ätherischen Oeles oder künstlich mit Hülfe von Weingeist leicht in Abietinsäure übergeführt werden kann. Immerhin ist auffallend, dass z.B. der Lärchenterpentin und der Canada-Balsam in der Natur nicht krystallinisch werden. Proben derselben, welche ich monatelang mit Wasser in Berührung liess, zeigten nur undeutliche Krystallisation.

Das ätherische Oel, welches den zweiten Gemengtheil dieser Terpentine bildet, entspricht immer der Formel $C_{20}H_{16}$, kommt aber, wie bekannt, in zahlreichen Varietäten vor, die sich durch physikalische und untergeordnete chemische Unterschiede auszeichnen. Nach der gleichen Formel zusammengesetzte Oele finden sich auch in den verschiedensten anderen Pflanzenfamilien in mannichfaltigen Modificationen, zum Theil gemengt mit Oelen, welche als Oxyde oder Hydrate des Radicals $C_{20}H_{16}$ betrachtet werden müssen und wirklich durch Reductionsmittel diese Grundverbindung wieder geben. In reinster Form findet sich ätherisches Oel $C_{20}H_{16}$ (Camphen oder Terében) in den Aurantiaceen und sehr reichlich auch in den verschiedenen Terpentininen, welche als *Copaiva-Balsam* gebraucht werden. Diese Harzsäfte der *Copaifera*-Arten erinnern daher in Betreff ihres Vorkommens, so weit es sich bis jetzt verfolgen lässt, und ihrer Mischung unzweideutig an die Coniferen-Terpentine.

Auch vom *Copaivabalsam* sind krystallisirbare Harzsäuren bekannt, worunter die gewöhnlich als *Copaivasäure* schlechtweg bezeichnete, in ihrer procentischen Zusammensetzung mit Abietinsäure übereinstimmt, während die *Oxycopaivasäure* und die *Metacopaivasäure* jedenfalls in einfacher Beziehung zu der erstgenannten stehen. Maly's Formel der

*) Dies. Journ. 96, 140.

Abietinsäure $C_{88}H_{64}O_{10}$ verlangt 78,57 Kohlenstoff und 9,52 p.C. Wasserstoff, Hess und Rose fanden in der Copaivasäure 78,02 bis 79,2 Kohlenstoff und 10 bis 10,3 Wasserstoff. Wird in obiger Formel Wasserstoff um 4 Aeq., Sauerstoff um 6 Aeq. vermehrt, so erhält man die von Strauss*) aufgefundene Metacopaivasäure $C_{88}H_{68}O_{16}$. Zwischen diese und die Copai-vasäure gehört die durch von Fehling schon 1839 bekannt gewordene Oxycopaivasäure, welche vielleicht durch die Formel $C_{88}H_{64}O_{14}$ ausgedrückt werden darf**). In diesen Formeln, man mag sie nun so oder anders schreiben, spiegeln sich jedenfalls Beziehungen zwischen den Harzsäuren der Coniferen und denen der Copaifera-Arten ab.

Die Analogie der letzteren wenigstens mit der Abietinsäure wird erhöht, wenn wir uns der Beobachtung Roussin's***) erinnern, dass die Copaivabalsame sich nur bei Gegenwart von Wasser mit den alkalischen Erden verbinden. Es liegt nahe, diese Erscheinung so zu erklären, wie oben im Falle des Colophoniums und der Abietinsäure.

Die erste Bedingung zur experimentellen Prüfung dieser Muthmassung war eine ausreichende Bekanntschaft mit dem Verhalten der Abietinsäure. Zur Ergänzung des in dieser Hinsicht bereits erwähnten will ich noch beifügen, dass mich die von Maly †) angegebene Darstellungsmethode weit weniger befriedigte als die folgende, welche sich auf die Wahrnehmung stützt, dass die Abietinsäure leicht wieder amorph wird, wenn man sie in Lösung längere Zeit erwärmt und dass das Colophonium, wie ich früher einmal ††) schon hervorgehoben, grosse Neigung zeigt, mit starkem Weingeist übersättigte Lösungen zu bilden, welche sich nur sehr unangenehm auf Abietinsäure verarbeiten lassen, was vermuthlich auch darauf beruht, dass

*) Inaugural-Dissertation. Tübingen 1865. — Strauss legt der Säure die Formel $C_{44}H_{34}O_8$ bei.

**) $C_{40}H_{28}O_6$ nach dem Entdecker.

***) Journ. de Pharm. et de Chim. 1865, 321; auch Wittstein's Vierteljahrschr. 15, 216.

†) Im Kopp-Will'schen Jahresber. 1863, 390.

††) Wittstein's Vierteljahrschr. 10, 62 aus Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. 1861, 240.

das Colophonium sich oxydirt und in kohlenstoffärmere Verbindung übergeht, wie durch Karsten (1860) angedeutet ist. Es kommt meines Erachtens bei der Darstellung der Säure hauptsächlich darauf an, das Colophonium nicht vollständig in Lösung zu bringen und die Temperatur immer so niedrig zu halten, dass eine Erweichung des Colophoniums nicht eintritt. Man gewinnt daher die Abietinsäure in bequemster Weise, wenn das Colophonium gröblich gepulvert häufig mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 70 Volumprocenten geschüttelt und einige Stunden auf 50—60° C. erhalten wird. Vermeidet man das Zusammenbacken des Pulvers, so wird es bald sandig und die Temperatur darf alsdann unbedenklich erhöht werden, da mit dem Fortschreiten der Krystallisation eine Erhöhung des Schmelzpunktes und eine Verminderung der Löslichkeit eintritt. Von dem schliesslich erhaltenen Krystallpulver giesst man den Weingeist nach dem Erkalten weg, da er die geringe Menge gelöster Abietinsäure nur schwierig oder in den meisten Fällen gar nicht mehr auskrystallisiren lässt. Das Krystallmehl stellt sich unter dem Mikroskop als völlig frei von amorphen Colophoniumtheilen heraus; es wird im dreifachen Gewichte kochenden Weingeists von 75 Volumprocenten unkrystallisirt. So erhält man 90 p.C. roher Säure und 70 p.C. vom Gewichte des in Arbeit genommenen Colophoniums an gut krystallisirter reiner Abietinsäure, indem es auch beim Umkrystallisiren besser ist, die Mutterlauge nicht weiter auf die Säure zu benutzen. Die Krystalle erreichen im besten Falle gegen 5 Mm. Länge und bilden meist sehr eigenthümliche dreieckige Blättchen, deren spitzer Winkel 45° misst. Die Winkel an der Basis sind selten ausgebildet, weil hier die Blättchen aufsitzen. Die Krystallform scheint mir im wesentlichen die gleiche zu sein, wie die von Siewert*) für die Sylvinsäure angegebene. Der Darstellung gemäss muss auch wohl die letztere identisch sein mit der Abietinsäure.

Während beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Abietinsäure nach Maly Sylvinsäure

*) Gmelin's Handb. d. org. Chem. IV, 1739.

$C_{10}H_{30}O_4$ entsteht, erhielt ich von Colophonium, das im 7-fachen Gewichte 70procentigen Weingeistes gelöst war, durch trockenes Salzsäuregas 70 p.C. Abietinsäure *). Es war unmöglich, das Product von der nach dem obigen Verfahren gewonnenen Abietinsäure zu unterscheiden. Eine ganz verschieden krystallisirende Säure (Pimarsäure?) wurde dagegen erhalten, als ich Colophonium in der eben angegebenen Weise digerirte mit dem dreifachen Gewichte eines aus 8 Theilen verdünnter Schwefelsäure (sp. Gew. 1,11) und 21 Th. Weingeist (spec. Gew. 0,84) bestehenden Gemisches.

Die schönsten Krystalle der Abietinsäure wurden zur Bestimmung des Schmelzpunctes ausgesucht und gefunden, dass die Erweichung schon bei 120° C. beginnt, eine reichliche Schmelzung aber erst bei 135° und völlige Verflüssigung grösserer Menge nicht unter 150° eintritt. Beim Abkühlen krystallisirt die Säure nicht wieder. Diese Zahlen lehren, wie wenig Anhaltspunkte aus der Bestimmung des Schmelzpunctes zur genauen Charakterisirung der Abietinsäure und der Harzsäuren überhaupt hervorgehen.

Nach diesen Erfahrungen über die Beziehungen der Abietinsäure zum Colophonium und über die Eigenthümlichkeit der ersteren schritt ich zur Vergleichung derselben mit der Copaivasäure. Wohl bewusst der Schwierigkeiten bei ihrer Darstellung und der so äusserst geringen Ausbeute dachte ich mit besserem Erfolge den Weg betreten zu können, welcher bei dem Colophonium so befriedigend zum Ziele führt. Allein die Harze der verschiedensten Copaivasorten, welche ich mir darstellte, liessen selbst nach monatelanger Behandlung mit zur Lösung unzureichenden Mengen von Weingeist in der Stärke von 30 bis 70 p.C. auch nicht die geringste Spur von Krystallisation bemerken. Nach wie vor zeigt das Mikroskop in solchen Gemischen, welche sehr im Gegensatze zu Colophonium, immer und unter allen Umständen schmierig bleiben nur Harztropfen.

Während es leicht ist, eine Gewichtszunahme zu bemer-

*) Dieselbe scheidet sich sofort rein weiss aus, in der Mutterlauge ist kein Zucker enthalten, wohl aber macht sich hierbei in auffallender Weise ein angenehmer Anisgeruch bemerklich.

ken, wenn über Colophonium wiederholt schwacher Weingeist abgedampft wird, findet eine Aufnahme von Wasser unter diesen Umständen durch Copaivaharz gar nicht statt und feinste Splitter dieses wieder erkalteten Harzes zeigen im Polarisationsmikroskop keine Spur von Krystallisation. Die Roussin'sche Beobachtung (Seite 238) findet also ihre Erklärung lediglich in dem alten Glauber'schen Satze: „Corpora non agunt, nisi fluida“ und nicht in einer Anziehung des Wassers von Seiten des Copaivaharzes. Hiermit ist nun schon die Kluft zwischen demselben und den Coniferenharzen eine weitere geworden. Fügen wir noch bei, dass auch das Durchführen eines trockenen Salzsäurestromes durch weingeistige Lösung des Copaivaharzes keine Copaivasäure liefert.

Nach diesen Misserfolgen, welche noch in mehrfachen weiteren Versuchen Bestätigung fanden, erschien wenigstens eine Vereinfachung der üblichen Methoden zur Darstellung der Copaivasäure wünschenswerth. Ich glaube dieselbe in nachstehendem Verfahren gefunden zu haben. Man schüttelt den Balsam anhaltend mit einer geringen Menge, ungefähr $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{10}$ seines Volums einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Ammoniak durch und überlässt das trübe Gemische der Ruhe. Vor der Bearbeitung grösserer Mengen des Balsams muss das Verhältniss der anzuwendenden Ammoniaklösung durch Tasten im Kleinen ermittelt werden; trifft man es richtig, so scheidet sich nach einigem Stehen in gelinder Wärme eine untere im günstigen Falle klare Lösung von Ammoniaksalz ab, während der aufschwimmende Balsam trübe bleibt. Verdünnung mit Wasser führt nicht nur weitere Klärung der untern Schicht *nicht* herbei, sondern trübt dieselbe stärker; der aufschwimmende Balsam dagegen kann schliesslich durch Auswaschen mit vielem Wasser allmählich geklärt und namentlich durch Zusatz einer geringen Menge Essigsäure von Ammoniak befreit werden. Die untere Schicht wird abgezogen und mit Essigsäure neutralisirt, wodurch ein weicher, aber bei richtiger Ausführung der Darstellung durchaus nicht zusammenbackender Niederschlag erhalten wird, den man abfiltrirt, auswäscht und an der Luft trocknet. Er bildet alsdann im günstigsten Falle mikroskopische kugelige

Krystalldrusen. Nimmt man das Trocknen des Niederschlags sogleich in der Wärme vor, so bückt er zusammen und wird ganz amorph, ebenso wenig schießen aus einer verdünnten weingeistigen Lösung wieder Krystalle an. Es giebt nur eine Methode, die im ersten Wurf gewonnenen Kryställchen zu reinigen, nämlich die schon oben (S. 238) für die Reinigung der Abietinsäure empfohlene, zur Auflösung eine unzureichende Menge Weingeit von ungefähr 75 p.C. anzuwenden. Aber auch bei dieser Vorsicht fallen die Krystalle der Copaivasäure nur mikroskopisch aus; mir wenigstens wollte es nicht gelingen, die bis 6 Linien langen Säulen früherer Beobachter zu Stande zu bringen.

Die Menge der Copaivasäure, welche man gewinnt, ist immerhin eine sehr geringe, auf nur ungefähr 1 p.C. oder weniger ansteigende, woraus wohl der Schluss gezogen werden darf, dass sie im Balsam schon vorhanden ist und nicht erst bei der Bearbeitung desselben entsteht. Fasst man alle diese Wahrnehmungen zusammen, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass Copaivasäure und Abietinsäure trotz gleicher Zusammensetzung doch unzweifelhaft sehr verschiedene Körper sind. Keinem Chemiker, der sie in Händen gehabt hat, wird es einfallen, sie zu identificiren. Hiermit ist denn auch eine gegentheilige Muthmassung, welche ich unlängst *) geäußert habe, widerlegt.

Die in ihrer Zusammensetzung von der Copaivasäure abweichende Metacopaivasäure, welche ich aus *Maracaibo*-Balsam sowohl direct mittelst kohlensaurem Ammoniak, wie auch nach dem von Strauss angegebenen Verfahren bereitet habe, sieht äusserlich ganz der ersteren ähnlich.

Die letztgenannte Copaiva-Sorte, welche, wie es scheint, hauptsächlich auch ihrer bedeutenden Consistenz zu liebe, in neuerer Zeit viel gekauft wird, ist von Strauss in der (Anmerkung 2) erwähnten Dissertation nicht näher pharmakognostisch beschrieben worden, daher ich mir erlaube, in dieser Hinsicht das folgende beizufügen. Mein Balsam wurde von Gehe & Co. in Dresden geliefert und erwies sich gleich einer

*) Lehrb. d. Pharmakogn. des Pflanzenreiches. Berlin 1867, p. 82.

Probe, die ich Herrn Apotheker Oberdörffer in Hamburg verdanke.

Nach den gefälligen Erkundigungen desselben wird diese Sorte in der That von Maracaibo ausgeführt. Sie ist ausserordentlich dickflüssig, doch nicht erheblich dunkler als andere Sorten. Das spec. Gew., verglichen mit Wasser von 16° C. fand ich bei dieser Temperatur = 0,993; Strauss giebt 0,990 bei 15° C. an, Buignet*) für einen aus Hamburg erhaltenen Maracaibo-Balsam 0,984. Immer zeigt also diese Sorte, wie es scheint, die höchste bei Copaiva vorkommende Dichtigkeit. — 20,1975 Grm. meines Balsams wurden unter öfterem Schwenken auf dem Wasserbade getrocknet bis (nach 12 Tagen) keine Gewichtsabnahme mehr eintrat und ein nach dem Erkalten ganz sprödes Harz zurückblieb. Dasselbe wog noch 13,303 Grm., es waren also 34,03 ätherisches Oel verdampft. Diese geringe Menge erklärt die Consistenz und Zähigkeit des Balsams. Eine sogleich zu besprechende Sorte aus Maranhão (südöstlich von Para) lieferte bei derselben Behandlung 51 p.C. Harz und 49 p.C. Oel.

Gleiche Theile Maracaibo und officinelles Ammoniak geben eine trübe Mischung, welche aber bei 40° sogleich klar wird, sich jedoch beim Erkalten wieder ganz trübt. Nimmt man 3 Theile Balsam und 1 Th. Ammoniak, so erhält man auch in der Kälte eine klare Auflösung. Para-Copaiva mischt sich selbst bei 100° in zugeschmolzener Röhre nicht mit Ammoniak, obwohl die Ausbeute an krystallisirter Säure augenscheinlich nicht geringer ist. Offenbar hängt daher die *Mischkraft* der verschiedenen *Copaivasorten mit Alkalien* gar nicht mit ihrem Gehalte an krystallisirbarer Harzsäure zusammen, sondern wird vielmehr bedingt durch die Menge des ätherischen Oeles, durch die Temperatur, durch die Concentration des Alkalis, und durch die Anwesenheit amorpher Säuren, ist also jedenfalls das Ergebniss verwickelter Umstände.

Wir verdanken Buignet den Nachweis, dass die Copaivasorten sich optisch sehr verschieden verhalten. Wie bei den Terpentin, muss der Begriff Copaiva allgemein gefasst wer-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 40, 266.

den als Bezeichnung einer ganzen Reihe innerhalb gewisser Grenzen wandelbarer Glieder einer chemischen Familie. Der Maracaibo-Balsam gehört zu denjenigen Sorten, welche die Rotationsebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenken, was bei gewöhnlichem nicht statt zu finden scheint, so weit wenigstens meine Erfahrung reicht. Ich fand, dass dieses Drehungsvermögen des Maracaibo-Balsams sich bei einer Flttsigkeitslänge von 50 Mm. auf $12,9^{\circ}$ beläuft. Die Messung, mit dem Wild'schen Polaristrobometer ausgeführt, bezieht sich auf die Fraunhofer'sche Linie D im Spectrum der Natriumflamme. Im Gegensatz zu dem Maracaibo fand ich die mir von Gehe & Cie. unter dem Namen *Maranhm* gelieferte Sorte um $14,1^{\circ}$ nach links drehend. Diese beiden Balsame lassen sich klar mischen; nimmt man dieses im umgekehrten Verhältnisse ihres Rotationsvermögens vor, so dreht das Gemenge nunmehr gar nicht, man hat darin einen *optisch vollkommen unwirksamen Copaiva-Balsam*. Es springt demnach in die Augen, wie sehr Buignet Recht hatte, als er behauptete, die optische Prüfung des Copaiva lasse sich praktisch nicht verwerthen. Alle mir zu Gebote stehenden Proben, mit Ausnahme des oben erwähnten Maracaibo, erweisen sich links rotirend, aber so sehr ungleich, dass alle Abstufungen bis zu nur $1,5^{\circ}$ vorkommen, welche geringe Zahl mir eine als „*Bolivia*“ bezeichnete Sorte ergab, über deren Herkunft mir nichts näheres bekannt ist *). Die in der Natur vorkommende optische Mannichfaltigkeit kann daher durch die Hand der Arzneiwaarenhändler beliebig vermehrt werden, wenn sie Mischungen vornehmen.

Ich war begierig zu wissen, welchem der Hauptbestandtheile des Maracaibo das Drehungsvermögen zukomme, oder ob es beiden eigen sei. Wenn nun auch in diesem Falle das Harz beinahe die volle Rotation, das bei $220-230^{\circ}$ abdestillirte Oel hingegen nur Bruchtheile eines Grades zeigte, so darf diese Wahrnehmung nicht verallgemeinert werden, indem z. B.

*) Dass es im Stüdosten Bolivias, im Chiquitos-Lande, Copaiferen giebt, ist wohl bekannt. Lehrb. d. Pharmakogn. d. Pflanzenreiches. Berlin 1867, p. 83.

Buignet*) ein ziemlich stark links drehendes Capaiva-Oel anführt, wie schon früher Soubeiran und Capitaine. Es lässt sich aber aus meiner Beobachtung entnehmen, dass dieses Oel ebenfalls, wie das Terpentinöl, in verschiedenen Modificationen auftritt. — Die Metacopaivasäure zeigte $7,6^{\circ}$ Rotation nach rechts.

Die Vermuthung liegt nahe, dass bei Copaiva an der optischen Mannichfaltigkeit auch die äusseren Vegetationsbedingungen mit betheilig sein möchten, was sich freilich nur an Ort und Stelle untersuchen lässt. Sollten aber hierbei zugleich Temperaturverhältnisse in Frage kommen, so müsste dieser Punkt, sollte man denken, auch experimentell erörtert werden können. Ich habe jedoch in dieser Hinsicht nur anzuführen, dass Maracaibo, den ich rasch in geschlossener Röhre auf 220° C. erhitzte, eben so wenig eine optische Veränderung zu erkennen gab, als eine Probe, welche ich mehrere Monate hindurch ebenso bei 100° erhalten hatte. Auch in Betreff der äusseren Beschaffenheit zeigte sich keine Veränderung.

Da sich hinsichtlich des Rotationsvermögens zwischen dem Oele und dem Harze eine so bedeutende Verschiedenheit herausstellt, so lässt sich fragen, wie weit sich dieselbe auch auf die Löslichkeit erstreckt. In dieser Beziehung habe ich nur den Weingeist untersucht, welcher sich in wasserfreiem Zustande unbegrenzt mit Copaiva mischen lässt. Es giebt nur wenige Sorten, welche hierbei einige höchst unbedeutende Flocken ausscheiden. Von der Lösbarkeit des Harzes oder Oeles in absolutem Alkohol soll jedoch hier nicht die Rede sein, denn die Differenzen, worauf es uns ankommt, machen sich bei gewöhnlichem Weingeiste (0,84 spec. Gew.) erst recht fühlbar. Mit diesem ist der Balsam nicht mehr unbegrenzt mischbar, sondern nur, wenn das Gewicht des Weingeistes das 8- bis 15-fache beträgt. Mein Maracaibo z. B. beginnt erst mit 15 Th. Weingeist bei 15° C. eine klare Auflösung zu bilden, andere Sorten mit weniger. Hierbei ist jedoch die Temperatur vom allergrössten Einflusse; denn derselbe Mara-

*) Journ. de Pharm. et de Chem. 40, 261.

caibo mischt sich bei 40° C. vollkommen klar mit dem gleichen Gewichte desselben Weingeistes, was für Maranhau z. B. bei 70° noch gar nicht eintritt.

Jenes Gemisch von gleichen Theilen Weingeist und Maracaibo-Balsam trennt sich während des Erkaltes in zwei Schichten. Es fragt sich, wie theilen sich hierbei die Bestandtheile des Balsams in den Weingeist? Das Harz für sich, im Wasserbade vollkommen getrocknet*), hatte 12,7 Th. Weingeist zur Auflösung erfordert, das ätherische Oel sogar 15, wie denn bekanntermassen das Copaivaöl durch geringe Löslichkeit in Weingeist vor der Mehrzahl isomerer Oele höchst ausgezeichnet ist. Blanchet hatte eine Modification, welche das 30-fache Gewicht Weingeist erheischte.

Von jeder der beiden in erwähnter Weise dargestellten klaren Schichten weingeistiger Copaivalösung wurde eine gewogene Menge auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine fernere Gewichtsabnahme nicht mehr eintrat. Es fand sich, dass die untere Flüssigkeitsschicht 47,5 p.C. ihres Gewichtes an Harz dem Maracaibo-Balsam entzogen hatte, die obere hingegen nur 25,3 p.C. Die untere Schicht stellte demnach vielmehr eine Auflösung von Weingeist in Harz vor, die obere dagegen war vorzugsweise mit dem ätherischen Oele gesättigt. Mit der Menge des zugemischten Weingeistes**) muss sich begreiflicherweise seine Vertheilung wesentlich ändern. Als ich z. B. 4 Th. desselben mit 1 Th. Maracaibo schüttelte und nach der Klärung die obere Schicht abhob, so ergab sich darin nur noch ein Gehalt von 11,7 p.C. Harz. Je mehr man also den Weingeistzusatz steigert, desto mehr nimmt der Harzgehalt der unteren Schicht zu, jedoch nur bis zu gewissen Grenzen, welche für die verschiedenen Balsamsorten ungleich sind. Bei Anwendung von mehr als dem vierfachen Gewichte Weingeist erhält man bald trübe, sich nur langsam klärende Gemische. Ueberhaupt giebt es kein Verhältniss, wodurch man auch nur annähernd eine Trennung von Harz und ätherischem Oele in dieser Weise ausführen könnte.

*) Es giebt nur Spuren eisen- und kalkhaltiger Asche.

**) Hierunter ist immer der käufliche gewöhnliche Weingeist von ungefähr 0,84 spec. Gew. zu verstehen.

Wohl aber lassen sich die obigen Beobachtungen sehr gut zur Auffindung von Ricinusöl in Copaivabalsam verwerthen. Unter den Verfälschungen desselben wird immer in erster Linie das Ricinusöl aufgeführt, weil es sich gleich dem Balsam, und im Gegensatze zu den meisten übrigen fetten Oelen, leicht in absolutem Alkohol löst. Das Ricinusöl ist in chemischer Hinsicht durch so höchst ausgezeichnete Reactionen charakterisirt, dass es sehr leicht nachzuweisen ist, — wenn man es eben nur isolirt hat. Daran aber lassen es die bisherigen Methoden zur Auffindung dieses Oeles fehlen: sie zeigen nicht den sicheren Weg, es aus dem Balsam herauszuschaffen. Diese letztere Aufgabe nun ist leicht zu lösen, wenn man das Verhalten des Ricinusöles zu gewöhnlichem Weingeist ins Auge fast. Beide Flüssigkeiten, in gleichem Gewichte genommen, mischen sich bei 20—25° vollständig klar; erst wenn die Temperatur unter 20—18° fällt, scheidet sich eine geringe Menge Oel aus. In der vierfachen Weingeistmenge löst sich das Ricinusöl auch bei gewöhnlicher Temperatur. Erinnern wir uns jetzt des Löslichkeitsverhältnisses des Copaivabalsams, so ist klar, dass derselbe, wenn mit Ricinusöl gemischt, letzteres an den Weingeist abgeben muss. Die aufschwimmende Schicht wird den grössten Theil des Oeles enthalten. Die Erfahrung hat nach zahlreichen Versuchen diese Erwartung gerechtfertigt, so dass ich zur *Nachweisung des Ricinusöles in Copaiva* empfehle, die verdächtige Waare mit der vierfachen Menge gewöhnlichen Weingeistes auf 40—60° zu erwärmen und nach der in der Kälte eingetretenen Klärung die obere Schicht abzuheben. Diese enthält nun neben sehr wenig Harz das etwa vorhandene Ricinusöl*), dessen Geruch nach dem Verjagen des Weingeistes und ätherischen Oeles mittelst des Wasserbades sehr deutlich hervortritt. Die schmierige Beschaffenheit des Rückstandes macht sich hier unzweideutig geltend, weil in jedem Falle nur wenig Copaivaharz in die abgegossene obere Schicht übergegangen sein kann.

*) In der *untern* Schicht dergleichen nachzuweisen, gelang in einem eigens dazu angestellten Versuche gar nicht.

Ich weiss nicht, ob in Wirklichkeit diese Verfälschung des Copaivabalsams irgend eine Rolle spielt, das Problem hat aber immerhin ein allgemeineres Interesse, so dass ich die Sache noch einen Schritt weiter verfolgte. Gewöhnlich giebt sich in dem so eben erwähnten Abdampfungsrückstande das Ricinusöl ohne weiteres durch den Geruch kund. Wenn man aber etwas davon mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure kocht, so entwickelt sich der abscheuliche Acroleïngeruch, den man beim Ausblasen eines Talglichtes auch wahrnimmt. Angenehmer ist dagegen der Geruch des Oenanthols, welcher sich leicht und unverkennbar hervorrufen lässt, wenn man den Abdampfrückstand, der Ricinusöl enthält, mit gepulvertem Aetzkali oder Natronkalk mischt und erhitzt. Die geschmolzene oder gesinterte Masse riecht noch sehr lange nach Champignons; reines Copaivaharz oder Copaivaöl erzeugen nichts ähnliches. Wird das ganze Verfahren in dieser Art combinirt, so gelingt es mit aller Sicherheit, das Ricinusöl zu erkennen, wenn es nur 5 p.C. vom Gewichte des Copaivabalsams ausmacht. Aber selbst weniger als 1 p.C. lässt sich bei geeigneter geringer Abänderung des Verfahrens mit Sicherheit nachweisen. Ich denke nicht, dass die zum gleichen Zwecke von Buignet*) benutzte Bestimmung des Brechungsexponenten eben so viel leistet und jedenfalls setzt dieselbe ein theures Instrument, eine sehr feine Beobachtung voraus und gewährt schliesslich noch nicht die volle chemische Begründung des Schlusses auf Ricinusöl, da auch Thran, Leinöl, u. s. w., den gleichen Brechungsexponenten besitzen**).

Mein Verfahren dient übrigens auch gleichzeitig zur Entdeckung ätherischer Oele, welche in betrügerischer Weise zugesetzt wären. In Anbetracht des Preises können nicht leicht andere als Terpentinöl und Sassafrasöl in Betracht kommen, welche beide bei niedrigeren Temperaturen sieden als Copaivaöl und in Weingeist reichlich löslich sind, daher beim Abdampfen der „oberen Schicht“ zuerst durch den Geruch wahrnehmbar sein müssten. Und sollte das Terpentinöl in Form

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 40, 336.

**) Ich finde schliesslich, dass es sogar links und rechts rotirendes Ricinusöl giebt!

von Terpentin beigesetzt sein, so hätte man sich zu erinnern, dass in der oben erörterten Weise aus dem Colophonium, das im Abdampfungsrückstande blieb, leicht Abietinsäure in den charakteristischen dreieckigen Krystallen darzustellen wäre.

Das Princip, nach welchem in obigem das Ricinusöl aus Copaiva abgeschieden wird, lässt sich auf manche andere analoge Fälle mehr übertragen und umgekehrt ist es möglich, dass da oder dort andere Flüssigkeiten als Weingeist noch leichter zu benutzende Diffusionserscheinungen darbieten. Im vorliegenden Falle versuchte ich noch die Anwendung des Benzins gleichzeitig mit Weingeist, da sich diese beiden Flüssigkeiten nicht mischen. Der Erfolg schien mir aber keine Vortheile zu bieten.

Zu einer vermitteltst des oben mitgetheilten Verfahrens nicht erkennbaren Verfälschung des Copaivabalsams eignet sich der sogenannte *Gurjun-Balsam**). Als unterscheidende Merkmale können benutzt werden die namentlich beim Verdünnen mit Benzol auffallende Fluorescenz, welche bei Copaiva so gut wie gar nicht vorkommt. Ferner verwandelt sich Gurjunbalsam bei 200° in eine zähe feste und fest bleibende Masse, Copaiva bleibt (nach S. 245) vollkommen flüssig. Das Harz des Gurjunbalsams ist weniger löslich als das Copaivaharz. Schon vor 10 Jahren hatte de Vrij gezeigt, dass beim Schütteln des ersteren mit Benzol zahlreiche Flocken ungelöst bleiben, während Copaiva sich klar mischt. Dieses Verhalten lässt wohl Gurjun für sich erkennen, nicht aber in Mischung mit Copaiva. Versetzt man hingegen die filtrirte klare Lösung von Gurjun in Benzol mit Amylalkohol oder auch nur mit Aethylalkohol, so entsteht eine Trübung. Da nun Copaiva, Benzol, Aceton und Amylalkohol vollkommen klar mischbar sind, so ist hierin ein Mittel zur Erkennung von Gurjunbalsam gegeben, welches doch wenigstens einen Zusatz von ungefähr 10 p.C. des letzteren anzeigt. Käme es darauf an, die Schärfe dieser Probe zu steigern, so müsste durch andauerndes Erhitzen im Wasserbade das ätherische Oel ver-

*) Ueber dessen Herkunft vergl. die pharmakognostischen Hand- und Lehrbücher, z. B. das meinige p. 53.

jagt werden. Der Rückstand von reinem Copaivabalsam wird bei 100° vollkommen flüssig, unter 60 — 80° vollkommen spröde; das Gurjunharz verhält sich ganz anders, indem es sich selbst bei 100° nicht eigentlich verflüssigt, aber auch unter 60—80° nicht fest wird, sondern eine eigenthümliche Zähigkeit bewahrt. Dieses Harz löst sich in kochendem gewöhnlichen Weingeist nur zum Theil, es bleibt eine leichte, körnige, doch amorphe Masse zurück, welche selbst von kochendem absoluten Alkohol nicht aufgenommen wird. Der schwer lösliche Antheil des Gurjunbalsams zeigt demnach eine sehr bestimmte Eigenthümlichkeit und würde, wenn grössere Mengen des Balsams zu Gebote ständen, einer genaueren Untersuchung werth sein; möglich, dass er sich mehr dem Wachse anreihet. Auffallender Weise löst er sich in Aether und Benzol, nicht in Kali; er allein bedingt die Weichheit des Abdampfungsrückstandes des Gurjunbalsams, indem der andere von kochendem Weingeist gelöste Theil nun ein ganz sprödes Harz hinterlässt.

Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass es ebenso gut eine ganze Reihe unter sich etwas verschiedener Gurjun- (*Dipterocarpus*-) Balsame, giebt; der meinige enthält nur 10 p.C. ätherisches Oel und besitzt ein sehr geringes Rotationsvermögen, das aber wegen der dunkeln Färbung des Balsams nicht genau zu messen ist und bei Verdünnung desselben allzu rasch abnimmt. Seine amorphen Bestandtheile zeigen somit bestimmte Eigenthümlichkeiten, während die krystallisirte Gurjunsäure mit der Metacopaivasäure übereinzukommen scheint.

Zum Schlusse sei es gestattet, noch einen Blick auf den Ausgangspunkt dieses Aufsatzes, auf die *Abietinsäure* zu werfen, deren Identität mit Copaivasäure erörtert wurde. Von Seite des gründlichen Bearbeiters der ersteren *) ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die jedenfalls isomere Pimarsäure aus dem Terpentin oder Galipot von Bordeaux (von *Pinus maritima*) auch mit der Abietinsäure zusammenfalle, welcher Ansicht Maly's, neuerdings auch Kraut **) beigetreten ist,

*) Dies. Journ. 96, 140.

**) Gmelin's Handb. d. organ. Chem. 4, 1753.

während die entgegengesetzte Meinung von Siewert und von Duvernoy*) vertreten wird. Ich habe grössere Mengen von Pimarsäure aus zuvor im Wasserbade völlig getrocknetem Galipot in derselben Weise, wie eben (S. 238) bei Abietinsäure erwähnt, (jedoch mittelst 2, nicht 3 Theilen verdünnten Weingeistes) dargestellt. Auch nach dem Verjagen des ätherischen Oeles und Wassers verhält sich der Galipot keinesweges wie das Colophonium. Schon das Mikroskop zeigt, dass ein grosser Theil des ersteren krystallisirt ist, aber die rechtwinkligen langen Tafelchen dieser Harzsäure sehen weder den krummflächigen Krystallen in den hiesigen Abietinen-Terpentinen ähnlich, noch den dreieckigen der Abietinsäure. So weit ich die Sache im Augenblicke verfolgen kann, stimmen die letzteren überein mit der krystallographischen Schilderung, welche Siewert**) für die Sylvinsäure gegeben hat. Auf das allerbestimmteste aber weicht hiervon der krystallographische Habitus der von mir erhaltenen Pimarsäure ab. Niemals kommen hier die dünnen, mit zunehmender Reinheit immer isolirter auftretenden dreieckigen Tafeln der Abietinsäure vor, sondern die rechtwinkligen Pimarsäure-Tafeln gruppiren sich selbst bei höchster Reinheit immer zu ansehnlichen dichten Warzen, wie sie in Abietinsäurelösungen gar nicht erscheinen. Ich habe einen Ueberschuss beider Säuren in vollkommen reinen Krystallen mit Weingeist bei 40° anhaltend geschüttelt und beide Lösungen unter öfterem Schütteln ein paar Tage bei 12° C. erhalten. Klar abgegossene und gewogene Mengen der gesättigten Lösungen wurden im Wasserbade eingedampft und gefunden, dass die der Abietinsäure 12,89 p.C. enthalten hatte, die der Pimarsäure nur 9,25. Die erstere erforderte mithin das 6,7fache Gewicht Weingeist zur Auflösung, die letztere das 9,8fache.

Bei raschem Eindampfen der Pimarsäurelösung scheiden sich Krystalle aus, bei gleicher Behandlung der Abietinsäure erhält man einen amorphen Harzklumpen, obwohl die krystalisirte Säure bei 100° nicht schmilzt.

*) Dissertation über Pimarsäure. Tübingen 1865.

**) Gmelin 4, 1739.

Es scheint mir also keinem Zweifel zu unterliegen, dass wir es hier mit zwei verschiedenen Säuren zu thun haben.

Duvernoy hat durch die Destillation der Pimarsäure eine in „halben Ellipsen“ krystallisirende neue Säure erhalten, die er mit der Sylvinsäure zu identificiren geneigt ist. Erinnert man sich hierbei der oben S. 157 beschriebenen krummflächigen Krystalle, so liegt der Gedanke nahe, dass die durch Wasseraufnahme in unseren Coniferen - Harzsäften anschliessenden Krystalle doch vielleicht nicht Abietinsäure sind, obwohl die entsprechenden Harzrückstände Maly zufolge alle diese letzteren geben. Immerhin ist die wohl charakterisirte Abietinsäure zweifellos bisher nur aus amerikanischem Colophonium gewonnen worden, mir wenigstens ist es nicht gelungen, in der Natur, in den freiwillig körnig gewordenen inländischen Harzen, die Krystallformen der Abietinsäure wieder zu finden.

Aus Galipot habe ich in der Seite 238 angegebenen Weise keine Abietinsäure erhalten und auch darin verhält sich Galipot verschieden vom Colophonium, dass der von 70procentigem Weingeist gelöste Antheil des ersteren nach dem Verjagen desselben und nach völligem Austrocknen selbst durch erneute Behandlung mit zur Lösung nicht hinreichenden Mengen Weingeist keine Krystalle giebt. Zur Gewinnung der Pimarsäure ist es daher zweckmässiger, nach der ursprünglichen Vorschrift Laurent's den Galipot erst mit Weingeist (aber besser mit nur 70procentigem) auszuziehen und den schon krystallisirten Rückstand aus möglichst wenig schwachem Weingeist umzukrystallisiren. Die Ausbeute ist daher auch immer geringer, als bei Colophonium, das zum grössten Theil umgewandelt werden kann, während im Galipot ein sehr grosser Theil sich nicht in krystallisirte Harzsäure überführen lässt.

Die früher allgemein angenommene Entstehung der Harze aus den ätherischen Oelen ist bekanntlich neuerdings wieder fraglich geworden und Maly's Arbeit namentlich macht eine einfache Beziehung der Coniferen-Harze zum Terpentinöl wenig wahrscheinlich. Eine Spaltung des Harzes oder Colophoniums aber, woraus z. B. ätherisches Oel hervor-

ginge, ist noch nicht beobachtet. Bei der Behandlung weingeistiger Harze oder Colophoniumlösungen jedoch fiel mir wiederholt ein unverkennbarer aromatischer Geruch nach Anis auf, obwohl es nicht gelang, ein Oel aus dem Gemische zu erhalten und auch z. B. Zucker sich nicht fand.

Ich denke durch die obigen Bemerkungen bestätigt zu haben, dass

1) die Abietinsäure eine sehr wohl charakterisirte und aus amerikanischem Colophonium mit grosser Leichtigkeit zu gewinnende Säure ist *).

2) Wenn Maly aber dieselbe in den Abietineen-Harzen allgemein verbreitet glaubt, so ist zu erinnern, dass die Form der im Terpentine von *Abies excelsa*, *Abies pectinata*, *Pinus sylvestris* natürlich vorkommenden Kryställchen wenigstens nicht die der künstlich bereiteten Abietinsäure ist.

3) Die Harzsäure der *Pinus maritima*, die Pimarsäure, ist bestimmt von Abietinsäure verschieden.

4) Wie in den Coniferen-Terpentinen, so giebt es auch in den Copaiva-Sorten mehrere krystallisirende Säuren, welche aber zu den Harzen, von welchen sie begleitet sind, nicht in dem Verhältnisse eines Hydrates stehen, wie die Abietinsäure zum Colophonium.

5) Die Copaivasäure ist von der Abietinsäure verschieden und ohne Einfluss auf das Verhalten des Copaivabalsams zu Alkalien.

6) Durch Mischung kann man optisch unwirksamen Copaivabalsam herstellen.

7) Ricinusöl, selbst wenn es nur 1 p.C. beträgt, lässt sich in Copaiva sicher nachweisen.

8) Die Nachweisung des Gurjunbalsams gelingt ebenfalls, wenn die geringe Löslichkeit seiner amorphen Bestandtheile berücksichtigt wird.

Bern, Mai 1867.

*) Auch ihr Natriumsalz krystallisirt in schönen Warzen.