Mitteilung aus dem chemisch-pharmazeutischen Institut
der Universität Breslau.

Beiträge zur Kenntnis des Liebstocköls.¹⁾

Von Dr. R. Braun.

(Eingegangen den 30. XI. 1896.)

Levisticum officinale, (*Levistic. offic. Koch*, *Angelica Levisticum Baillon*, *Ligusticum Levisticum Linné*), Liebstöckel, eine viel in Bauerngärten, besonders in Gebirgsgegenden gezogene Umbellifere, findet sich ausser im Norden, in den meisten europäischen Ländern, in der Schweiz, Frankreich, in osteuropäischen Bergländern, auch in den Niederungen Mitteleuropas. Die Wurzel, eine officinelle Droge, bildet den Teil des Liebstöckels, zu deren Gewinnung hauptsächlich die Pflanze angebaut wird. Bei ihrem Bezug kommen Thüringen, Sachsen und Frankreich in Betracht.

Hinsichtlich der Bestandteile giebt Flueckiger (Pharmakognosie, Berlin 1891, pag. 460) folgendes an: ätherisches Öl und Harz, in geringer Menge vorkommend, bedingen den starken Geruch und Geschmack der *Levisticum*wurzel. Sie enthält ausserdem noch Gummi, Zucker, Äpfelsäure, (diese zur Blüte sehr reichlich nach Desaignes), wie es scheint auch Angelicasäure. Die Blätter riechen kräftiger, als die Wurzel, welche ungeachtet ihres starken Geruchs kaum 6 pro Mille ätherisches Öl giebt, welches linksdrehend ist. Das Harz liefert bei der trockenen Destillation Umbelliferon.

Die Bedeutung des *Ol. Levistici* in pharmakologischer Hinsicht, veranlasste Herrn Geheimrat Professor Dr. Poleck, die Untersuchung des Öls anzuregen und wurde mir das erforderliche Material in wohlwollendster Weise zur Verfügung gestellt.

Frühere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Öls sind nicht vorhanden, nur einige Andeutungen in pharmakognostischer Beziehung über die Ausbeute bei seiner Darstellung aus der Wurzel:

Doerffurt, deutsches Apothekerbuch, 1801, Leipzig.
1 Pfd. Wurzel = 1 Quentchen (1,66 g).

Trommsdorf, Wörterbuch der Pharmazie, Erfurt, 1806.
4 Pfd. Wurzel = $\frac{1}{2}$ Loth (8,33 g) Öl.

¹⁾ Inaug. Dissertat. Breslau 1896.

Goebel und Kunze, Warenkunde 1830—34. 1 Pfd. Wurzel = 1 Drachme (3,7 g) Öl. Wigger's Pharmakognosie 1883 = 0,2 % Öl nach Riegel.

Flueckiger, Pharmakognosie 1883 = 0,6 % Öl. Bornemann (Mierzinski), ätherische Öle, Weimar, 1891, pag. 318 giebt an: „Die Wurzeln des Liebstöckels (*Levisticum officinale* Koch; *Ligusticum Levisticum*) sind als Arzneimittel gebräuchlich. Dieselben riechen und schmecken stark und eigentümlich aromatisch. Werden sie getrocknet, zerkleinert und mit Dampf destilliert, so erhält man das Liebstöcköl (Essence de Livèche), welches gelbbraunlich ist, dickflüssig und vom Geruch und Geschmack der Wurzel. Das Öl ist in Alkohol leicht löslich und wird durch konzentrierte Schwefelsäure dunkelbraunrot, durch Salpetersäure rot gefärbt. Die Ausbeute von Öl ist gering, daher es durch Pommeranzenöl, Copaiva- und Terpentinöl häufig verfälscht wird.

Die Fabrik ätherischer Öle von Schimmel & Co., (Gebr. Fritzsche), aus der das für die vorliegende Arbeit erforderliche Material bezogen wurde, giebt in ihren Berichten folgende Ausbeute an: Aus getrockneten Wurzeln = 0,6 — 1 % Öl, aus frischen Wurzeln = 0,38 %. Die Früchte des *Levisticum officinale* geben gleichfalls ätherisches Öl bis zu 1,1 %.

Ladenburg's Handwörterbuch macht über das spezif. Gewicht folgende Angaben: spez. Gew. des Öls der Wurzel 1,040, spez. Gew. des Öls der Früchte 0,935 bei 15°.

Eigene Untersuchungen.

Das Liebstöcköl besitzt den, der Liebstöckwurzel eigentümlichen Geruch und Geschmack. Das Arbeitsmaterial wurde in kleineren Partien von der Fabrik ätherischer Öle Schimmel & Co., (Gebr. Fritzsche) bezogen und unterschieden sich die einzelnen Sendungen durch geringe Schwankungen des spezif. Gewichts, mehr oder weniger dunklere Farbe und zähere Konsistenz. Die Farbe schwankte zwischen gelb und braun. Das spezif. Gewicht bei 15° betrug 1,0407 im Mittel. Das Öl besass schwachsaure Reaktion, im Wild'schen Polaristrobometer, Lichtquelle eine Natriumflamme, zeigte es sich optisch inaktiv. Flueckiger giebt in seiner Pharmakognosie, 1891, an, dass das ihm vorgelegene Material linksdrehend gewesen wäre. Das Brechungsvermögen, mit Hilfe des Abbéschen Refraktometers bestimmt, ergab 1,5336 — 1,5337.

Das Liebstöcköl besteht nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; Stickstoff und Schwefel konnten nach den bekannten Methoden nicht nachgewiesen werden.

Es löst sich leicht in 96 % Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Eisessig und fetten Ölen; in Schwefelkohlenstoff zu gleichen Teilen, bei grösserer Verdünnung sich trübend.

Jod wirkt, auch beim Erwärmen nicht ein, dagegen Brom sehr heftig unter Abscheidung einer braunen, harzartigen Masse, während

sich die darüberstehende Flüssigkeit blau färbt. Eisenchlorid in alkoholischer Lösung bleibt unverändert.

Metallisches Kalium wirkt unter lebhafter Gasentwicklung ein, Zusatz von Wasser bewirkte eine orangegelbe Emulsion, welche sich nach einiger Zeit unter Abscheidung einer zähen, colophonartigen Masse klärte. Terpentinöl, eine Verfälschung, auf welche Bornemann (siehe oben) besonders hinweist, konnte nicht nachgewiesen werden, weder durch die Hagersche Guajacharzprobe, noch auch durch die Jodprobe. Ausserdem bietet die Bezugsquelle genügende Garantie für absolute Reinheit des Materials.

Konzentrierte Schwefelsäure färbte das Öl dunkelrot, auch nach Zusatz von Alkohol; Wasserzusatz bewirkte Braunfärbung. Konzentrierte Salpetersäure färbte das Öl braun, besonders beim Erwärmen. Verdünnte Salpetersäure wirkte schon in der Kälte lebhaft ein, unter Abscheidung eines braunen, weichen Harzes, welches sich in heissem Alkohol löste, beim Erkalten aber teilweise wieder abschied.

Kaliumbisulfit wirkte nicht ein, die nach längerem Stehen sich bildenden Krystalle erwiesen sich als reines Kaliumbisulfit. Die Fuchsinprobe auf Aldehyde gab nur schwache Reaktionen, dagegen wurde ammoniakalische Silberlösung beim Stehen reduziert, sodass Spuren eines Aldehydkörpers vorhanden sein können.

Mit Platinchlorid erwärmt, zeigte das Öl deutlichen Angelicasäuregeruch, wie ihn auch das Öl der Meisterwurzel giebt. Beim Öl der Meisterwurzel (*Imperatoria Ostruthium*) vermutete R. Wagner (Journ. f. prakt. Chemie. 62, 1854), aus diesen Eigenschaften das Vorhandensein von Angelicasäurealdehyd C_4H_7CHO , jedoch ist diese Vermutung bisher nicht bestätigt worden, ebenso wie es mir im Verlaufe der Untersuchung nicht gelang, im Liebstocköl diesen Aldehyd nachzuweisen.

Der Siedepunkt des Liebstocköls liegt bei cr. 170° , die Temperatur steigt jedoch sehr schnell und bei 200° cr. tritt bereits Zersetzung ein. Die Destillation des Öls wurde daher wegen seiner leichten Zersetzbarkeit unter Minderdruck ausgeführt und verursachte grosse Schwierigkeiten, da das Öl selbst im geräumigen Kolben leicht überstieg und bei höherer Temperatur trotz aller angewandten Vorsichtsmaassregeln derartig stiess, dass der Siedekolben zu springen drohte. Es wurden nach wiederholten Fraktionieren folgende Fraktionen — Temperatur auf gewöhnlichen Druck umgerechnet — erhalten:

Fraktion I. bis 130° klare gelbe, Flüssigkeit,

„ II. 130° — 176° , hauptsächlich bei 170° — 176° übergehend
klare gelbe Flüssigkeit,

- Fraktion III. 200°—250° dunkler gefärbt,
„ IV. 250°—300° grün gefärbt,
„ V. 300°—360° dunkelgrün gefärbt.

Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein, wobei bei teilweise sinkender Temperatur ein brenzlich riechendes dickes Liquidum überging und schliesslich amorphe Kohle im Kolben zurückblieb.

Von den Fraktionen waren I., III., IV. und V. verhältnismässig sehr gering, am reichlichsten ging Fraktion II. über, welche einer genaueren Prüfung unterzogen wurde.

Das Liebstöcköl, welches 0,5% Wasser cr. enthielt, wurde vor dem Fraktionieren getrocknet und gaben 100 g Öl 35—40% flüssige Bestandteile und 60—65% Harzrückstand, wenn das Fraktionieren bei 360° unterbrochen wurde.

Sämtliche Fraktionen wurden in eine Kältemischung gebracht, wobei nur Fraktion V. fast vollständig erstarrte, während III. und IV. erst bei längerem Stehen geringe krystallinische Abscheidungen zeigten.

Infolgedessen wurde Fraktion V. in Alkohol aufgenommen, durch Verdünnen mit Wasser das anhaftende Öl abgeschieden, die Lösung filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Diese krystallinische Abscheidung der Fraktion V. konnte leider bei den weiteren Versuchen nicht mehr erhalten werden, trotzdem das Öl wiederholt in kleineren Partien fraktioniert wurde. Infolgedessen reichte das vorliegende Präparat zur Analyse nicht aus, jedoch liess das Verhalten auf Benzoesäure schliessen. Die Lösung der Krystalle in heissem Wasser besass schwach saure Reaktion; mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert gab sie mit Eisenchlorid einen voluminösen, isabellfarbenen Niederschlag, ebenso mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag. Die Krystalle sublimierten leicht zwischen zwei Uhrgläsern, der Schmelzpunkt schwankte zwischen 120°—125°, ein Zeichen, dass dieselben nicht absolut rein waren. Diese Eigenschaften liessen auf Benzoesäure im allgemeinen schliessen, zumal dieselbe im Laufe der weiteren Untersuchung noch auf andere Weise gewonnen wurde.

Wurde die, stets unter Minderdruck ausgeführte Destillation bei 360° abgebrochen, so blieb als Kolbenrückstand ein Harz von angenehmem Geruch, spröde, von durchsichtig splittrigem Bruch zurück. Dasselbe besteht aus einem in Alkohol löslichen Weichharz (α Harz) und einem in Benzol löslichen spröden, pulverisiert hellgelben β Harz, welche beide getrennt wurden.

Untersuchung der Fraktion II.

(170°—176° cr.)

Die Analysen wurden im Sauerstoffstrome ausgeführt und gaben folgende Resultate:

- I. 0,142 ergaben 0,4435 CO₂ und 0,1464 Wasser
 II. 0,190 = 0,590 CO₂ und 0,199 H₂O
 III. 0,2015 = 0,6275 CO₂ und 0,2095 H₂O
 C I. 85,17 II. 84,63 III. 84,91
 H 11,43 11,63 11,54.

Dieses Resultat würde einer Formel: C₄₀H₆₆O entsprechen.

Hirzel (Journ. f. prakt. Chem. 46, 1849) hat in seiner Arbeit über das Meisterwurzöl bei der fraktionierten Destillation eine bei 170°—180° übergehende Fraktion erhalten, welche folgende Werte gab: C = 85,05; H = 11,5. Die gleiche Fraktion des Liebstocköls ergab (Analyse III): C = 84,91; H = 11,54.

Es findet sich daher eine merkwürdige Übereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Öle. Die aus obigen Werten sich ergebende Formel lässt sich zerlegen:

Es ist daher anzunehmen, dass das Liebstocköl zum grössten Teil aus C₁₀H₁₆ und C₁₀H₁₈O besteht. —

Da mir jedoch die Destillationsausbeute an flüssigen Bestandteilen von 35—40% zu gering erschien und aus obigem Analysenresultat sich nur wenig Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des Öles ziehen liessen, versuchte ich in anderer Weise eine Trennung, resp. Isolierung der Bestandteile zu erreichen.

Wallach und Brass (Untersuchung des Öl. Cinae, Lieb. Annal. 225. 1884) fanden, dass das Wurmsamenöl in der Hauptmenge aus einem Körper C₁₀H₁₈O, dem Cineol bestand und stellten denselben durch Einleiten von HCl und Abscheiden des Cineols aus dem Chlorhydrat dar.

In 100 Gramm Liebstocköl leitete ich unter fortwährender Abkühlung einen langsamen Strom trockenen Salzsäuregases. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs rot, dann braunrot, erstarrt jedoch nicht. Mit Wasserdämpfen destilliert gingen ca. 50% des in Arbeit genommenen Öls über. Dasselbe wurde im Scheidetrichter getrennt, die noch vorhandene Salzsäure durch wenig verdünnte Kalilauge

entfernt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Hierauf wurde die oben schwimmende Schicht abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Es wurde so eine wasserhelle, schwachgelbliche Flüssigkeit von eigentümlichen, an Möhren erinnernden Geruch gewonnen, die folgende Resultate gab:

Das spezif. Gewicht bei 15° betrug 0,9176. Das Brechnungsvermögen, im Abbé'schen Refraktometer bestimmt, ergab 1,4825. Im Wild'schen Polaristrobometer erwies sich die Flüssigkeit optisch inaktiv. Der Siedepunkt lag bei 178° .

Die Analyse ergab:

- I. 0,1851 = 0,5284 CO_2 und 0,194 H_2O
- II. 0,1825 = 0,5214 CO_2 und 0,1904 H_2O
- III. 0,142 = 0,4033 CO_2 und 0,1468 H_2O

Gefunden:

- C. I. 77,85 II. 77,91 III. 77,48
- H. 11,66 11,58 11,48.
- Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ C = 77,92
- H = 11,69

Diese Angaben stimmen im Allgemeinen ziemlich genau auf obige Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$; um eine eventuelle Identität mit dem Cineol nachzuweisen, versuchte ich zunächst die Chlorwasserstoff- und Bromverbindung darzustellen.

10 Gramm der reinen Flüssigkeit verdünnte ich nach dem von Wallach (Anal. 225. 297) angegebenen Verfahren mit der gleichen Menge Petroläther und leitete unter guter Abkühlung trockenes Chlorwasserstoffgas ein bis zur vollständigen Sättigung. Das Gemisch färbte sich erst rot, dann ganz dunkel, ohne dass eine Abscheidung von Krystallen bemerkbar war. Infolgedessen wurde der Petroläther vorsichtig abgedunstet und die Flüssigkeit längere Zeit sich selbst überlassen. Auch nach monatelangem Stehen zeigte die Flüssigkeit, welche dickflüssig und teilweise etwas zähe war, keine Neigung zu krystallisieren und ich musste, da dieselbe fortwährend rauchte, von einer Analyse abstehen.

Wurde die mit Chlorwasserstoff gesättigte Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destilliert, so erhielt ich mit geringen Verlusten die ursprüngliche Substanz wieder. Es lässt dieser Umstand darauf schliessen, dass sich der Chlorwasserstoff mehr oder weniger angelagert haben kann, auf Zusatz von Wasser sich aber wieder die ursprüngliche Substanz abscheidet.

Ebensowenig gelang es mir, ein krystallinisches Bromprodukt zu erhalten. Das bei diesem Versuch gewonnene Präparat eignete sich

seiner zähen Konsistenz wegen nicht zur quantitativen Analyse, wohl liess sich aber qualitativ nach bekannten Methoden das aufgenommene Brom nachweisen.

Nach der von Jacobsen, Annal. 157. 234 angegebenen Methode wurde die Flüssigkeit mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium zunächst auf 50° erwärmt, die Lösung in trockener Luft (Vorlagen von Schwefelsäure und Chlorcalcium) filtriert und längere Zeit in eine Kältemischung gebracht. Trotzdem ich den Versuch unter Anwendung von Vorsichtsmaassregeln einige Male wiederholte, gelang es mir nicht, eine krystalinische Verbindung, wie sie unter anderen das Geraniol $C_{10}H_{18}O$ (Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie, Band 49, 1894) zeigt, abzuscheiden.

R. Mueller (Dissertation Breslau 1881) wandte, um ein im Öle der Früchte von *Angelica Archangelica* vorhandenes Terpen zu isolieren, nachstehende Methode mit Erfolg an.

100 g Öl wurden mit 300 g alkoholischer Kalilauge (30 %) 5 Tage über freiem Feuer am Rückflusskühler erhitzt; in die dunkelbraune Flüssigkeit wurde längere Zeit Kohlensäure eingeleitet, hierauf der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert und der Rückstand mit ziemlich viel warmem Wasser aufgenommen. Die Flüssigkeit trennte sich bald in 2 Schichten, die im Scheidetrichter getrennt wurden.

Mit dem abdestillierten Alkohol waren bereits grössere Mengen eines flüssigen Öls übergegangen, die durch starkes Verdünnen mit Wasser sich an der Oberfläche abschieden und so leicht getrennt werden konnten.

Ebenso wurde die im Scheidetrichter getrennte Ölschicht, nachdem dieselbe wiederholt mit Wasser gewaschen worden war, mit Alkohol aufgenommen, der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert und durch Verdünnen des Destillats mit Wasser eine klare, farblose Flüssigkeit gewonnen. Auf diese Weise wurden 35—40 % ca. aus dem in Arbeit genommenen Öl gewonnen. Die erhaltene Flüssigkeit, über Chlorcalcium getrocknet, war klar, farblos, von angenehmen, an *Thymus Serpyllum* erinnerndem Geruch. Der Siedepunkt lag bei 176° . Das spezifische Gewicht bei 15° war 0,8534. Das Brechungsvermögen ergab im Abbéschen Refraktometer 1,4777. Im Wildschen Polaristrobometer (Lichtquelle Natriumflamme) betrug die Drehung $+5^{\circ}$. Die Analyse ergab im Mittel von 4 Verbrennungen:

Gefunden:

C = 88,27

H = 11,59

Berechnet für $C_{10}H_{16}$

C = 88,23

H = 11,77.

Ferner wurde eine Mischung von 2 Teilen 90% Alkohol, 1 Teile Schwefelsäure (spezif. Gewicht 1,840) und 2 Teilen der vorliegenden Flüssigkeit dargestellt; nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen schied sich die Flüssigkeit klar in ihrem ganzen Volum ab, eine Eigenschaft, die B. Grosser (*Ol. Coriandri*, Chem. Ber. XIV. 2489) den Terpenen zuschreibt.

Ebenso wurde die Flüssigkeit, in Eisessig gelöst, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure schön rot, eine Eigenschaft, die dem Limonen und Dipenten zukommt.

Diese Eigenschaften lassen auf ein Terpen schliessen und zwar mit Rücksicht auf den Siedepunkt und die optische Aktivität (+ 5°) auf Limonen. —

Verhalten gegen Brom. Nach dem Verfahren von Wallach (*Annal.* 227. 280) löste ich 10 ccm der vorliegenden Flüssigkeit in 40 ccm Alkohol und 40 ccm Äther und setzte unter starker Abkühlung tropfenweise Brom zu. Dasselbe wurde anfangs sehr schnell aufgenommen, indem sich die Flüssigkeit wieder entfärbte, und setzte ich den Bromzusatz so lange fort, bis eine gelbe Farbe bestehen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann in eine Krystallisierschale gegossen und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Auch nach längerem Stehen zeigte sich keine crystallinische Abscheidung, sondern es blieb nur eine ölige dunkelgefärbte, dickflüssige Masse zurück, die auch nach monatelangem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Ich schob die Schuld des Misslingens dem Alkoholzusatz zu, in der Meinung, es könnte das Brom durch Einwirkung auf den Alkohol die Krystallisation verhindert haben. Ich versuchte daher die Bromierung noch einmal in ätherischer Lösung, sowie in einer Petrolätherlösung, gelangte aber in beiden Fällen zu dem gleichen Resultat. Die qualitative Untersuchung ergab eine Bromaufnahme, von der quantitativen Untersuchung, musste ich, da mir die Bromverbindung als ein nicht homogenes Gemenge erschien, absehen. In gleicher Weise bildete sich beim Behandeln der Flüssigkeit mit trockenem Salzsäuregas nur ein flüssiges, auch nach monatelangem Stehen nicht crystallisierendes Produkt.

Die Eigentümlichkeit des Liebstocköls beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge ein Terpen zu bilden, lässt sich auf folgende Formel zurückführen:

und es ist anzunehmen, dass die flüssigen Bestandteile zum grössten Teil aus einem Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ bestehen, der durch Einwirkung der alkoholischen Kalilauge in $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ übergeht.

Dass beide Körper weder crystallinische Chlorwasserstoff- noch Bromverbindungen bilden, möchte ich auf eine weitgehende Umlagerung beim Trocknen der Wurzel zurückführen, und dürfte eine Untersuchung des Öls aus der frischen Wurzel diesen Punkt vollständig aufklären.

Die im Scheidetrichter bei der Gewinnung des Körpers $C_{10}H_{16}$ getrennte dunkle Schicht wurde eingedampft bis zu einem geringen Volum und bei Seite gestellt, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt worden. Es schied sich ein zähes braunes Harz ab, welches gewaschen und getrocknet wurde, während die vom Harz abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Das stark sauer reagierende Destillat wurde mit Sodalösung neutralisiert, zur Trockene eingedampft, mit 96 % Alkohol ausgezogen und wieder zur Trockene gebracht. Das so gewonnene Natriumsalz erwies sich als isovaleriansaures Natrium und komme ich später bei der Verarbeitung des Harzes noch einmal auf diesen Punkt zurück.

Verarbeitung des Harzes.

In einer Nickelschale wurden im Naphtalinbade 100 Gramm festes Ätzkali in möglichst wenig Wasser gelöst, 20 Gramm Harz zugesetzt und so lange erhitzt, bis die Masse homogen wurde. Anfangs schwamm das Harz oben, nach längerer Zeit entwickelten sich stark aromatische Dämpfe und die Masse fing an zu schäumen. Nach 5—6 Stunden hörte das Schäumen auf, die Schmelze wurde dann nach dem Erkalten in 400 Gramm warmen Wassers aufgenommen, die klare, braune Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss versetzt und noch warm vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt. Die so erhaltene klare gelbliche Flüssigkeit wurde dreimal mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt und im Scheidetrichter getrennt.

I. Ätherische Flüssigkeit.

II. Ausgeschüttelte Flüssigkeit.

III. Das abgeschiedene Harz.

I. Der Äther wurde abdestillirt, der bräunlich gefärbte Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und diese erhaltene Flüssigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das stark saure Destillat zeigte an der Oberfläche grosse Öltropfen, infolgedessen in die Flüssigkeit, um den gelösten Teil zu isolieren, Chlornatrium bis zur vollständigen Sättigung eingetragen wurde. In kurzer Zeit schied sich an der Oberfläche der Chlornatriumlösung in beträchtlicher Menge eine Ölschicht ab, welche nun leicht im Scheidetrichter getrennt werden konnte. Die

Ölschicht wurde abgehoben, über Schwefelsäure getrocknet; sie hatte eine gelbliche Farbe, reagierte stark sauer und besass einen intensiven Baldriansäuregeruch.

Untersuchung der flüssigen Säure. I. Sie wurde im Siedekölbchen zunächst aus dem Paraffinbade destilliert und ging bei $175-180^{\circ}$ (Thermometer im Dampfe) die Hauptmenge über. Dieselbe wurde gesondert aufgefangen, war klar, wasserhell, stark sauer und besass den schon oben erwähnten Geruch. Bei wiederholtem Fraktionieren der Säure, deren Hauptmenge bei 180° übergang und ein spez. Gewicht von 0,9537 bei 15° hatte, verschob sich der Siedepunkt ganz bedeutend, indem derselbe schliesslich bis auf 174° cr. herabging. Die so gewonnene Säure hatte ein spez. Gewicht von 0,9311 bei 16° .

Die Säure ist optisch inaktiv, im Polaristrometer (Lichtquelle Natriumlicht), zeigte sich bei einer Verdünnung 1 : 20 in einer Rohrlänge von 100 mm keine Ablenkung.

Leider stand mir nicht eine genügende Menge des ganz reinen Materials zur Verfügung, um einen zweiten Versuch anzustellen, sodass ich mich mit diesem einen Versuch begnügen musste.

Die wasserhelle Säure löste sich in Wasser; es wurden folgende Salze dargestellt: das Silbersalz, das Natriumsalz, das Baryumsalz, das Zinksalz, das Calciumsalz.

Die Versuche mit der reinen Säure weisen auf Isovaleriansäure hin. Müller hat in seiner Arbeit über das Öl der Früchte von *Angelica Archangelica* (Dissert. Breslau 1880) eine ähnliche Säure dargestellt, die sich als Methylaethylelessigsäure erwies und aus der Angelicasäure entstanden angenommen wurde. Im vorliegenden Falle ist jedoch Methylaethylelessigsäure gänzlich ausgeschlossen, da die vorliegende Säure ein krystallisierendes Baryumsalz liefert, während das Baryumsalz der Methylaethylelessigsäure bisher noch nicht krystallinisch hergestellt werden konnte, sondern eine firnissartige Masse giebt, die selbst bei längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigt.

Die Säure ist in Alkohol, Äther Chloroform löslich, ebenso in Wasser, jedoch nur innerhalb bestimmter Grenzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I.	0,1486	=	0,3192	CO ₂	und	0,1354	H ₂ O
II.	0,3111	=	0,6687	CO ₂	und	0,2694	H ₂ O
III.	0,336	=	0,7222	CO ₂	und	0,3019	H ₂ O
IV.	0,1995	=	0,4291	CO ₂	und	0,1803	H ₂ O
Berechnet für C ₅ H ₁₀ O ₂ C = 58,82, H = 9,8							

Gefunden:

C.	I.	58,58	II.	58,62	III.	58,61	IV.	58,66
H.		10,12		9,62		9,98		10,04.

Das Silbersalz. Das Silbersalz wurde durch Fällen der mit Ammoniak vorsichtig neutralisierten Säure mit salpetersaurer Silberlösung dargestellt. Der voluminöse krystallinische Niederschlag getrocknet, war ziemlich lichtbeständig.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

I. 0,5342	= 0,2762 met. Silber	= 51,7 %
II. 0,3470	= 0,1798 " "	= 51,81 %
III. 0,2896	= 0,1497 " "	= 51,69 %
Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2 Ag$		
		= 51,67 %

Das Silbersalz hat die Eigenschaft, auf verdünnte Salpetersäure geworfen, stark rotierende Bewegungen auszuführen.

Das Baryumsalz. Das Baryumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryum, Abdampfen bis zum bestimmten Volum und Krystallisation über Schwefelsäure gewonnen. Kleine warzenförmig angeordnete Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen, vor dem Lösen schnelle rotierende Bewegungen ausführend.

Das Baryumsalz schien anfangs einen wechselnden Gehalt an Krystallwasser zu besitzen, jedoch nach längerem Stehen zeigte sich bald, dass das angebliche Krystallwasser nur fest anhaftende Feuchtigkeit war.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,1583	verloren bei 120° getrocknet	= 0,0008
	und ergaben nach dem Glühen	0,0919 Ba CO ₃
II. 0,2507	verloren bei 130° getrocknet	= 0,0019
	und ergaben beim Glühen	0,1434 Ba CO ₃
III. 0,2474	ergaben beim Glühen	= 0,1440 Ba CO ₃
IV. 0,1868	ergaben beim Glühen	= 0,1078 Ba CO ₃
Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2 Ba$		
		= 40,44 % Ba

Gefunden:

I. 40,41.	II. 39,76 %.	III. 40,45.	IV. 40,15.
-----------	--------------	-------------	------------

Das Zinksalz. Das Zinksalz wurde dargestellt durch Sättigen der verdünnten Säure mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd und langsamem Abdunstenlassens bei ca. 75°. Das Salz wurde in weissen, sich fettig anführenden Blättchen gewonnen und es wurden nachstehende Resultate erhalten:

I. 0,1826	ergaben über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet	
	= 0,0219 H ₂ O und beim Glühen	= 0,0480 ZnO
II. 0,2913	ergaben 0,0345 H ₂ O und beim Glühen	= 0,0771 ZnO
Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2 Zn + 2 H_2O$: 11,88 % H ₂ O und 21,45 % Zn.		
Gefunden Zn		
I. 21,08	II. 21,21	
H ₂ O		
11,99	11,84	

Die Differenz im Gehalt an Zink lässt sich durch die leichte Zersetzbarkeit des Zinksalzes über 80° erklären, trotzdem das Salz unter den nötigen Vorsichtsmaassregeln dargestellt wurde.

Ebenso wurde das Kalium- und Natriumsalz dargestellt, jedoch zeigten beide wenig Neigung zum Krystallisieren. Eine heissgesättigte Lösung des Natriumsalzes gelatinierte bei Erkalten. Das Calciumsalz wurde dargestellt durch Neutralisation der verdünnten Säure mit kohlen-saurem Kalk, das Kupfersalz wurde durch Versetzen einer Kaliumsalz-lösung mit schwefelsaurem Kupfer als grüner Niederschlag gewonnen.

Die letzten vier Salze wurden nicht analysiert, da die anderen Analysen die vorliegende Säure schon genügend mit der Isovaleriansäure identifizierten.

Untersuchung der flüssigen Säure II. Nach dem Abdampfen der mit Äther ausgeschüttelten und neutralisierten Lösung und Aufnehmen des Rückstandes mit heissem Alkohol, erhielt ich beim Verdunsten des Alkohols ein weisses, sich fettig anführendes Natriumsalz, welches auf einem Platinblech erhitzt schmolz, mit russender Flamme verbrannte, unter Zurücklassung eines weissen Rückstandes, der mit Säuren übergossen aufbrauste und die Natriumreaktionen ergab. Das Salz wurde in heissem Alkohol gelöst, eingengt und der Krystallisation überlassen. Es schossen bald reichliche Krystalle an, welche zwischen Fliesspapier getrocknet wurden. Die Krystalle, ihrer Form nach monokline Säulen, ergaben leider nicht genügendes Material, um die Säure rein darzustellen, jedoch gaben sie so charakteristische Reaktionen, dass ich davon absehen konnte.

Sie lösten sich leicht in Wasser, heissem wasserhaltigen Alkohol, jedoch nicht in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine rote Farbe, beim Kochen schied sich ein rotbrauner Niederschlag ab. In Alkohol gelöst gab das Salz auf vorsichtigen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen Essigäthergeruch. Das trockene Salz, im Glühröhrchen mit gepulverter arseniger Säure erhitzt, gab die Kakodylreaktion. Alle diese Eigenschaften wiesen schon zur Genüge auf das Vorhandensein eines essig-sauren Salzes hin.

Das Silbersalz. Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällung der Lösung des Natriumsalzes, mittelst salpetersaurer Silberlösung, ausgewaschen und aus warmem Wasser umkrystallisiert. Perlmutterglänzende, ziemlich lichtbeständige Nadeln. Das Salz wurde analysiert:

I. 0,2148 Silbersalz	=	0,1384 Ag	=	64,43 % Ag
II. 0,1864	"	=	0,1200 "	= 64,37 % "
III. 0,1638	"	=	0,1057 "	= 64,53 % "
Berechnet für CH ₃ COO Ag				
			I.	II.
			64,65 %	64,43 64,37 64,53.

Die Anwesenheit der Essigsäure lässt sich in gewisser Hinsicht leicht erklären. Denn wenn man nach dem Vorhergesagten annehmen kann, dass die Isovaleriansäure im Öle frei oder als Ester gebunden vorkommt, so dürfte beim Behandeln des Harzes mit schmelzendem Kali doch das Ätzkali auf dieselbe einwirken. Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Oxydation der Isovaleriansäure mit chromsauren Kali und Schwefelsäure (Erlenmeyer und Hell, Annal. der Chem. 160, pag. 264 seq.) sich Kohlensäure und Essigsäure bilden. Nun habe ich bei den wiederholt angestellten Schmelzversuchen die Beobachtung gemacht, dass wenn der Prozess gemässigt wurde, d. h. nur solange erhitzt wurde, bis das Schäumen aufhörte und dieses im Naphtalinbade geschah, nur eine ganz geringe Ausbeute von essigsaurem Natrium erhalten wurde, wenn dagegen die Schmelze nicht im Naphtalinbade, sondern über freiem Feuer in einer Silberschale erhitzt wurde, bis sich eigentümliche, nach Kohlenwasserstoffen riechende Dämpfe entwickelten, eine grössere Ausbeute an essigsaurem Natrium erhalten wurde.

Der Prozess dürfte sich in folgender Weise vollziehen:

sodass auf diese Weise leicht der Schluss gezogen werden kann, dass die Essigsäure im Liebstocköl nicht fertig gebildet, sondern durch Oxydation der Isovaleriansäure hervorgegangen ist. Diese Annahme hat sich auch durch einen in dieser Hinsicht angestellten Versuch beweisen lassen:

Das Harz wurde mit 15% Kalilauge mehrere Tage verseift, die Lauge mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, vom abgeschiedenen Harz abfiltriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand mit Wasserdämpfen destilliert. Ich konnte in dieser Weise wohl Isovaleriansäure und eine feste Säure, auf die ich noch zurückkomme, nachweisen, jedoch nicht die geringsten Spuren von Essigsäure, trotzdem ich das beim Übersättigen abgeschiedene Harz immer wieder verseifte, bis zuletzt weder Isovaleriansäure, noch auch die feste Säure mehr gewonnen werden konnte. Es ist daher anzunehmen, dass erst bei grösserer Erhitzung bei Zusammenschmelzen des Harzes mit Ätzkali eine stärkere Oxydation und die damit verbundene Bildung der Essigsäure aus der Isovaleriansäure vor sich geht. —

Bei der Behandlung des Harzes mit Ätzkali gelang es ferner, noch eine feste Säure zu isolieren.

Darstellung der festen Säure. Die Schmelze wurde in warmem Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, filtriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers enthielt der Rückstand die Isovaleriansäure, grössere oder kleinere Mengen von Harz, sowie einen weissen festen Körper. Die Isovaleriansäure wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei schon Spuren der festen Säure mit übergingen. Der Kolbenrückstand wurde vorsichtig eingengt und schied beim Erkalten reichliche Mengen eines leichten festen Körpers ab. Denselben durch Umkrystallisieren von dem anhaftenden Harze zu trennen, machte ausserordentliche Mühe, da beide in denselben Lösungsmitteln gleich löslich waren. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gelang es endlich, einen einigermassen reinen Körper zu erhalten: tafelförmige Krystalle, jedoch nicht von einheitlichem Schmelzpunkte, der zwischen 117° und 121° schwankte, ein Zeichen der nicht absoluten Reinheit des Körpers.

Durch wiederholtes vorsichtiges Umsublimieren gelang es mir endlich ein ganz reines Material zu gewinnen. Um die Sublimation regelmässig ausführen zu können, konstruirte ich mir einen modifizierten Landolt'schen Apparat, wie er von W. Plugge (Archiv f. Pharmaz. 1894. 448 pg. seq.) (Berl. Ber. XVIII. 57) beschrieben wird, durch den eine langsame und sichere Sublimation im Kohlensäurestrom ermöglicht wird.

Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol und alkoholhaltigem Wasser, in Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er farblos aufgenommen. Die wässrige Lösung reagiert sauer und besitzt stechenden Geschmack. Der Schmelzpunkt der gut getrockneten Säure lag zwischen 120 und 121° . Die Dämpfe reizen stark zum Husten. Lässt man in saurer Lösung Natriumamalgam einwirken, so erhält man deutlichen Bittermandelgeruch (Benzaldehyd). In saurer Lösung rufen salpetersaures Silber und essigsäures Bleioxyd keine Fällungen hervor, wohl aber nach Abstumpfen der Lösung mit etwas Ammoniak. Ebenso ruft neutrale Eisenchloridlösung einen braunroten (isabellfarbenen) Niederschlag hervor.

Es gaben die Analysen folgende Resultate:

- I. $0,1664 = 0,0703 \text{ H}_2\text{O}$ und $0,4178 \text{ CO}_2$
- II. $0,1828 = 0,4601 \text{ CO}_2$ und $0,0846 \text{ H}_2\text{O}$
- III. $0,2102 = 0,5270 \text{ CO}_2$ und $0,0952 \text{ H}_2\text{O}$
- IV. $0,1760 = 0,0774 \text{ H}_2\text{O}$ und $0,4445 \text{ CO}_2$

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = 68,85 \text{ C}$ und $4,9 \text{ H}$.

Gefunden:

C 68,85	I. 68,47	II. 68,64	III. 68,37	IV. 68,87
H 4,9	4,69	5,14	5,03	4,88

Das Silbersalz. Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällen der mit Ammoniak vorsichtig neutralisierten wässrigen Lösung mittelst salpetersaurem Silber. Der Niederschlag wurde schnell mittelst Saugpumpe abgesaugt und getrocknet.

Das gut getrocknete Salz wurde analysiert:

I. 0,1266	lieferten	0,0592 Ag		
II. 0,1326	"	0,0622 Ag		
III. 0,1048	"	0,0492 Ag		
Berechnet für $C_6 H_5 COO Ag$	I.	II.	III.	
47,1 % Ag	46,76	46,90	46,94	

Die Vorprüfungen sowohl, wie auch die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes, weisen demnach auf Benzoesäure hin.

III. Das beim wiederholten Schmelzen mit Ätzkali zurückgebliebene Harz, welches keine Valeriansäure- und Benzoesäurereaktionen mehr gab, wurde zunächst in der von Luedy in seiner Arbeit über Siambenzoe (Archiv f. Pharmaz. 1893 pag. 469 seq.) angegebenen Weise behandelt, jedoch gelang es mir trotz wiederholter Versuche nicht, dem Resinol oder Resitannol ähnliche Körper abzuscheiden, sodass ich von einer Weiterverarbeitung des Harzes einstweilen absah. —

Um festzustellen, ob die beiden Säuren, die Isovaleriansäure und die Benzoesäure Bestandteile des Liebstocköls sind, oder ob dieselben erst durch Oxydation aus dem Harz entstanden sind, versuchte ich die Benzoesäure in gleicher Weise, wie sie aus dem Benzoeharz gewonnen wird, zu isolieren. Eine Sublimation des mit Sand gemischten Harzes ergab negative Resultate, infolgedessen ich die Säure durch Auskochen des Harzes zu gewinnen suchte.

100 g Harzrückstände von der Darstellung des flüssigen Bestandtheiles $C_{10}H_{18}O$ wurden mit 25 g Ätzkalk, der vorher durch Besprengen mit Wasser pulverförmig zerfallen war, gemischt und mit der entsprechenden Menge Wasser, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, mehrere Stunden gekocht, abkoliert, der Rückstand mit Wasser mehrere Male ausgekocht und abermals koliert. Das Filtrat der vereinigten Kolaturen wurde auf ein Zehntel der ganzen Flüssigkeit eingedampft und mit Salzsäure in geringem Überschuss versetzt. Es schied sich eine stark nach Isovaleriansäure riechende, harzhaltige Ölschicht ab, ohne dass beim längeren Stehen Benzoesäure auskristallisierte. Es wurde aus der sauren Flüssigkeit die flüchtige flüssige Säure mit Wasserdämpfen übergetrieben und ein stark saures Destillat, an dessen Oberfläche ölige Tropfen schwammen, gewonnen. Aus dem Destillat wurde durch Sättigen mit Kochsalz eine flüssige

Säure abgeschieden, dieselbe im Scheidetrichter getrennt und als Isovaleriansäure identifiziert.

Die von der Valeriansäure befreite Flüssigkeit wurde vorsichtig eingedampft und ergab nur ganz geringe Mengen Benzoessäure, welche in keiner Weise die Ausbeute erreichte, welche beim Schmelzen des Harzes mit Ätzkali gewonnen wurde. Diese Resultate veranlassen zu dem Schluss, dass wohl die Isovaleriansäure in dem Öl fertig oder in Gestalt von Estern vorhanden ist, nicht jedoch die Benzoessäure. Diese letztere kann demnach nur als ein Oxydationsprodukt betrachtet werden, denn wenn beim Auskochen des Harzes mit Ätzkalk geringe Mengen Benzoessäure gefunden wurden, so dürfte der Ätzkalk in diesem Falle ähnlich, wie das Ätzkali auf das Harz eingewirkt haben.

Was die Essigsäure anbetrifft, so ist eigentlich kein Zweifel, dass dieselbe nur ein Oxydationsprodukt ist, da dieselbe beim Behandeln des Harzes mit Ätzkalk nicht nachgewiesen werden konnte.

Untersuchung des Harzes auf einen Gehalt an Umbelliferon.

Ich kann es nicht unterlassen, noch auf einen von Flueckiger (Pharmakognosie, Berlin 1891, pag. 462) erwähnten Punkt, betreffend das Vorkommen des Umbelliferon's bei trockener Destillation des Harzes der Wurzel von *Levisticum officinale* zurückzukommen.

Ich war wiederholt in der Lage, das aus dem Öl gewonnene Harz sowohl für sich, als mit Ätzkali gemischt, der trockenen Destillation zu unterwerfen. Im ersteren Falle ging eine dicklich harzige, schön fluoreszierende Flüssigkeit über, während im zweiten Falle das Destillat den Geruch nach Kohlenwasserstoffen zeigte und im Allgemeinen dünnflüssiger überging. Leider hatte ich bei den letzteren Versuchen das Missgeschick, nie eine Destillation zu Ende führen zu können, da selbst die schwerschmelzbarsten Retorten von dem Ätzkali durchgeschmolzen wurden.

Das Auftreten der Kohlenwasserstoffe trat erst bei stärkerem Erhitzen ein, sodass die Annahme nahe liegt, dass das Ätzkali durch die oxydierende Wirkung zunächst die Bildung der Benzoessäure, bei stärkerer Oxydation die Zersetzung derselben in Benzol und Kohlenensäure veranlasst. $2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_6$. Wurde das Harz für sich trocken destilliert, das fluoreszierende Destillat wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Filtrate eingedampft, so blieb neben geringen Mengen Harz ein angenehm aromatisch riechender Rückstand, aus dem nach einiger Zeit zarte nadelförmige Krystalle auskrystallisierten. Mit konzentrierter Schwefelsäure gaben

sie eine schwach blaue Fluoreszenz und, wenn diese Eigenschaft, sowie der angenehm aromatische Geruch auch den Gedanken aufkommen liess, es könnte das von Flueckiger im Wurzelharze gefundene Umbelliferon vorliegen, so liess die ausserordentlich geringe Ausbeute doch eine nähere Identifizierung nicht zu.

In dem neuesten Geschäftsbericht von Schimmel & Co. (Gebr. Fritzsche) findet sich eine Mitteilung, betreffend die Darstellung der ätherischen Öle aus trockenen und frischen Pflanzenteilen, aus der ein bedeutender Unterschied zwischen den Ölen verschiedener Darstellung hervorleuchtet. Das Destillat aus frischer, grüner Wurzel des Liebstocks besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,002—1,035, dagegen das Destillat aus der trockenen Wurzel ein solches von 1,039—1,04. Wenn die Unterschiede beider Destillate der Liebstockwurzel durch diese Angaben wenig gekennzeichnet sind, so ergeben sich diese ganz besonders bei der Destillation selbst. Bei der Darstellung des Öles aus trockener Wurzel erscheint das Öl vom Beginn der Destillation an, besonders aber gegen Ende derselben, als eine gelbe, klebrige Flüssigkeit, die sich im Ausflussrohr des Kühlers und im Trichter der Vorlage ansetzt, der Hauptmenge nach aber im Öle gelöst bleibt. Anders verhält sich die Destillation der frischen grünen Wurzeln, bei der von einem Harze kaum etwas zu merken ist. Besonders tritt der Harzbelag nicht auf, wenn die Wurzel ganz frisch eingesammelt ist und dieses Öl ist beim Rektifizieren vollständig flüssig, während das Öl der trockenen Wurzel grosse Mengen Harz hinterlässt.

Das aus grüner, vollständig frischer Wurzel erhaltene Öl des Liebstocks besitzt eine hellere Farbe, reineren Geschmack und ist harzärmer, als die gleichen Destillate aus der getrockneten Wurzel.

Im Anschluss an diese Mitteilung kann ich, was das Öl aus trockener Wurzel anbetrifft und ein solches stand mir im Laufe meiner Arbeit nur zur Verfügung, die gleichen Beobachtungen nur bestätigen.

Der Gehalt des Öles an Harz ist ein so bedeutender, wie man ihn bisher kaum in einem anderen ätherischen Öl gefunden hat, sodass man das Produkt der trockenen Wurzel des Liebstocks mehr einen Balsam, als ein ätherisches Öl bezeichnen möchte.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzte sich das Öl, wie schon oben angegeben, kurz über dem Siedepunkte, bei der Destillation unter Minderdruck konnten kaum 35—40 % flüchtige Bestandteile gewonnen werden, abgesehen davon, dass die Destillation infolge des grossen Harzgehaltes mit den grössten Schwierigkeiten verbunden war.

Durch das längere oder kürzere Lagern der Wurzel einerseits, sowie durch das längere Aufbewahren des Öls andererseits, ferner auch durch das mehr oder weniger starke Trocknen der Wurzel, scheinen sich Prozesse, wie Verharzung und andere Umsetzungen, zu entwickeln, die auf die Natur des Öls sehr weitgehend einwirken.

Ich behalte mir daher vor, sowohl über das aus trockener Wurzel dargestellte Öl weitere Nachträge zu liefern, als auch das aus frischer Wurzel dargestellte Öl einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, da es von grossem Interesse unter diesen Umständen sein muss, festzustellen, inwieweit sich die angedeuteten Umsetzungen beim Trocknen der Wurzel vollziehen.

Ich möchte auch den Umstand darauf zurückführen, dass, wenn sich aus dem Öle der getrockneten Wurzel Körper isolieren liessen, wie sie bei gleicher Behandlung in anderen Ölen nachgewiesen worden sind, das Ausbleiben gleicher chemischer Reaktionen, wie jene Körper sie zeigen, erklären lässt.

Ausserdem wurde das Material in verschiedenen kleinen Parteen bezogen, die zwar im Mittel ein nur wenig abweichendes spezifisches Gewicht zeigten, auch sonst in ihren allgemeinen Eigenschaften übereinstimmten, jedoch teilweise dickflüssiger, in der Farbe dunkler, kratzender im Geschmack waren.

Allgemeine Eigenschaften des Öls aus frischer Wurzel.

Als meine Arbeit über das Öl aus trockener Wurzel bis zu diesem Punkte gediehen war, gelangte ich in den Besitz einer kleinen Menge des Öls aus frischer Wurzel und möchte ich über dasselbe an dieser Stelle nur noch einige vergleichende Daten angeben.

Das von Schimmel & Co. bezogene Öl, *Oleum Levistici e radice recente*, war gelbbraunlich, etwas dickflüssig und besass schwach saure Reaktion. Das spez. Gewicht betrug bei 15° 1,0287, das Öl aus trockener Wurzel zeigte bei 15° 1,0407. Im Wildschen Polaristrobometer (Lichtquelle eine Natriumflamme), zeigte das Öl sich gleichfalls optisch inaktiv. Das von Flueckiger untersuchte Öl erwies sich, wie schon oben erwähnt, linksdrehend. Das Brechungsvermögen, mit Hilfe des Abbéschen Refraktometers bestimmt, ergab 1,5435, das Öl aus trockener Wurzel 1,5336—1,5337. Das Öl bestand gleichfalls nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Das Öl ist leicht löslich in 96 % Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und fetten Ölen. In Petroläther nur in gleichen

Teilen, bei grösserer Verdünnung sich trübend; dagegen löst es sich, zum Unterschiede von dem aus trockener Wurzel gewonnenen Öle, in Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnis.

Gegen Jod, Brom und Eisenchlorid verhält es sich, wie das Öl der trockenen Wurzel, ebenso gegen verdünnte Salpetersäure, nur mit dem Unterschiede, dass sich bei dem Öle aus frischer Wurzel ein sprödes Harz abscheidet, während das des ersteren weich und zähe ist. Der Siedepunkt liegt bei 185—190°, jedenfalls höher, als der des Öles aus alter Wurzel.

Zusammenstellung der Resultate.

Bei der Behandlung des Liebstocköls konnten folgende Körper isoliert werden:

- I. $C_{10}H_{18}O$, ähnlich dem Cineol aus Ol. Cinae, jedoch keine festen Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Bromverbindungen bildend.
 - II. $C_{10}H_{16}$, in seinen Eigenschaften dem Limonen entsprechend, keine festen Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Bromverbindungen bildend.
 - III. $C_5H_{10}O_2$, Isovaleriansäure.
 - IV. CH_3COOH Essigsäure, als Oxydationsprodukt.
 - V. C_6H_5COOH Benzoesäure.
-

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der
Universität Bern.

Indische Fragmente.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

3. Beiträge zur Kenntnis der Entwicklungsgeschichte der Früchte von *Citrus vulgaris* Risso und anderen Citrusarten.

Von Max Biermann.

(Eingegangen am 2. XII. 1896.)

Es finden sich in älteren wie neueren Werken mancherlei Abbildungen und Beschreibungen der Früchte von *Citrus*arten, welche mehr oder weniger Resultate beiläufiger Untersuchungen sind und meist nur behufs Feststellung richtiger Diagnosen ausgeführt wurden. Die Details bezüglich der Entwicklungsgeschichte und des anatomo-